

Cyclopentadienylidenphosphoran- und -phosponimido-Komplexe:

Das Isolobalkonzept als Leitfaden zur Entwicklung
neuer Ligand-Metall-Strukturmotive

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Fabian Georg Schröder

aus

Winterberg

Marburg/Lahn 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2010 bis März 2014 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: 27.03.2014

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: 31.03.2014

*Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems,
das gelöst werden will.*

(Galileo Galileo)

Danksagung

Prof. Dr. Jörg Sundermeyer gilt mein größter Dank für die nötige Freiheit bei der Bearbeitung des Themengebiets und seiner steten Bereitschaft mich mit Ratschlägen und richtungsweisenden Tipps zu unterstützen. Prof. Dr. Carsten von Hänisch möchte ich sehr für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Großen Anteil an dieser Arbeit haben meine Angehörigen und Freunde, insbesondere meine Eltern, die mir immer zur Seite gestanden und mich in allen Belangen vorbehaltlos unterstützt haben. Dafür bin ich ihnen von ganzem Herzen dankbar. Silas Böttger, Lars Finger, David Grosse-Hagenbrock, Julius Kögel und Wolf Schorn möchte ich für die Mühe danken, die sie in die Korrektur des Manuskripts dieser Arbeit gelegt haben. Für ihre Bereitschaft nicht nur über fachliche sondern auch über Themen weitab der Chemie zu reden und zu diskutieren möchte ich mich bedanken und freue mich in diesen Kollegen neue Freunde gefunden zu haben. Alle derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des AK44's, die mich in meiner Zeit in der Arbeitsgruppe begleitet und angeleitet haben, darunter besonders Paul Kübler, mit dem ich den mitunter steinigen Weg seid dem ersten Tag des Studiums an teile, möchte ich gerne in Erinnerung behalten, nicht nur wegen der Zeit im Labor, sondern vor allem wegen der schönen Momente zwischendurch. Ein großes Dankeschön gilt Irene Barth, die immer ansprechbar war, falls es an den kleinen und großen Dingen mangelte. Für ihren tapferen Einsatz als Praktikanten und Bacheloranten danke ich Markus Langner, Fangyao Liu, Manuel Kapitein, Jasmin Heinzer, Nils Lichtenberger, Felix Schneck, Katharina Hanau, Dominik Keiper, Christina Poggel und den vielen Praktikanten im AC-FPR/MPR-I und hoffe, dass ich sie nicht nur betreuen durfte, sondern ihnen etwas mit auf den Weg geben konnte. So manch schlechter Tag wurde durch eine gemessene Kristallstruktur, ein besonders schönes NMR-Spektrum oder eine passende Elementaranalyse / Masse zu einem guten Tag. Dafür bin ich den engagierten Mitgliedern der Serviceabteilungen des Fachbereichs dankbar und hoffe, dass sie auch weiterhin ein offenes Ohr für abstruse Sonderwünsche haben. Allen übrigen Mitgliedern des Fachbereichs danke ich für ihren Anteil daran, dass es einfach läuft.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

Cyclopentadienylidenphosphoran- und -phosphonimido-Komplexe:

**Das Isolobalkonzept als Leitfaden zur Entwicklung
neuer Ligand-Metall-Strukturmotive**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs eingereicht und hat ebenfalls noch keinen anderen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den _____

Unterschrift

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Wissenschaftliche Zeitschriftenartikel

Lars H. Finger, **Fabian G. Schröder**, Jörg Sundermeyer, Synthesis and Characterisation of 5,5'-Bistetrazolate Salts with Alkali Metal, Ammonium and Imidazolium Cations, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1140-1152.

Fabian G. Schröder, Crispin Lichtenberg, Michael Elfferding, Jörg Sundermeyer, Deprotonated P-Ylides as Templates for Novel Cyclopentadienyl Phosphonioalkyl, -alkylidene, and -alkylidyne (CpPC) Constrained Geometry Complexes, *Organometallics* **2013**, 32, 5082-5091.

Fabian G. Schröder, Michael Elfferding, Alex R. Petrov, Jasmin Heinzer, Konstantin A. Rufanov, Jörg Sundermeyer, P-NH₂-Cyclopentadienylidene-Phosphoranes as Bridging Ligands in Group IV Metal Complexes, *Dalton Trans.* **2013**, in Arbeit.

Vorträge

Fabian G. Schröder, Cyclopentadienyliden-Phosphorane und ihre Komplexe mit d-elektronenarmen Übergangsmetallen, *Doktorandenseminar der Anorganischen Chemie*, Marburg **2013**.

Poster

Fabian G. Schröder, Crispin Lichtenberg, Nina Hillesheim, Jörg Sundermeyer, Cyclopentadienylidene Phosphorane Ligands and their Zirconium Complexes, *XXV International Conference on Organometallic Chemistry*, Lissabon **2012**.

Fabian G. Schröder, Crispin Lichtenberg, Nina Hillesheim, Jörg Sundermeyer, Cyclopentadienylidene Phosphorane Ligands and their Zirconium Complexes, *16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*, Göttingen **2012**.

Fabian G. Schröder, Michael Elfferding, Jasmin Heinzer, Jörg Sundermeyer, Cyclopentadienyl Iminophosphoranes; New Bridging Ligands, *20thEuCheMS Conference on Organometallic Chemistry*, St Andrews **2013**.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

1-Cp	in 1-Position des Cp-Fragments
<i>abs.</i>	absolut
Ad	1-Adamantyl-
(HR-)APCI	<i>(high resolution) atmospheric pressure chemical ionization</i>
Ar	Aryl
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Bn	Benzyl
BnNC	Benzylisocyanid
BnK	Benzylkalium
CGC	<i>constrained geometry catalyst</i>
CGCs	<i>constrained geometry catalysts</i>
CO	Kohlenstoffmonooxid
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
Cp	Cyclopentadienyleinheit
Cp TM	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,3,3-tetramethyl-pentalen-5-yl
Cp ⁱ	Zentrum des Cyclopentadienyl-Systems
CpPC	Cyclopentadienylidenphosphoran
CpPCp	<i>Biscyclopentadienylphosphoran</i>
CpPN ^R	Cyclopentadienylidenaminophosphoran
CpPN ²⁻	Cyclopentadienylidenphosphonimido-
CpSiN ²⁻	Cyclopentadienylsilylamido-
Cy	Cyclohexyl

DCM	Dichlormethan
DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl-
DMPE	Bisdimethylphosphinoethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	<i>Electron-Impact</i>
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuken
eq	Äquivalente
<i>et al.</i>	<i>et alia</i>
Et ₂ O	Diethylether
ESI	<i>Electrospray-Ionization</i>
EtOH	Ethanol
Fa.	Firma
Flu	Fluorenyl-
Hal	Halogen
HDPE	<i>high density polyethylene</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple-bond correlation</i>
HMPTA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HMQC	<i>heteronuclear multiple-quantum correlation</i>
Ind	Indenyl-
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand

LDPE	<i>low-density polyethylene</i>
LLDPE	<i>linear low density polyethylene</i>
LM	Lösungsmittel
M	Molekulation
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl-
MeNC	Methylisocyanid
MeOH	Methanol
Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ -
MS	Massenspektrometrie
NBO	<i>natural bond orbital (analysis)</i>
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
NPN	Iminophosphonamidido-
NPNP	<i>N</i> -Phosphanyliminophosphonamino-
OMCVD	<i>organometallic chemical vapor deposition</i>
PE	Polyethylen
Ph	Phenyl-
PhLi	Phenyllithium
PP	Polypropylen
ppm	<i>parts per million</i>
(<i>i</i>)Pr	(Iso)Propyl
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur

SHOP *shell higher olefins process*

SE Seltenerdmetall

sog. so genannt(e)

s. o. siehe oben

THF Tetrahydrofuran

TMS Tetramethylsilan

Tol Toluol

vgl. vergleiche

vs. *versus*

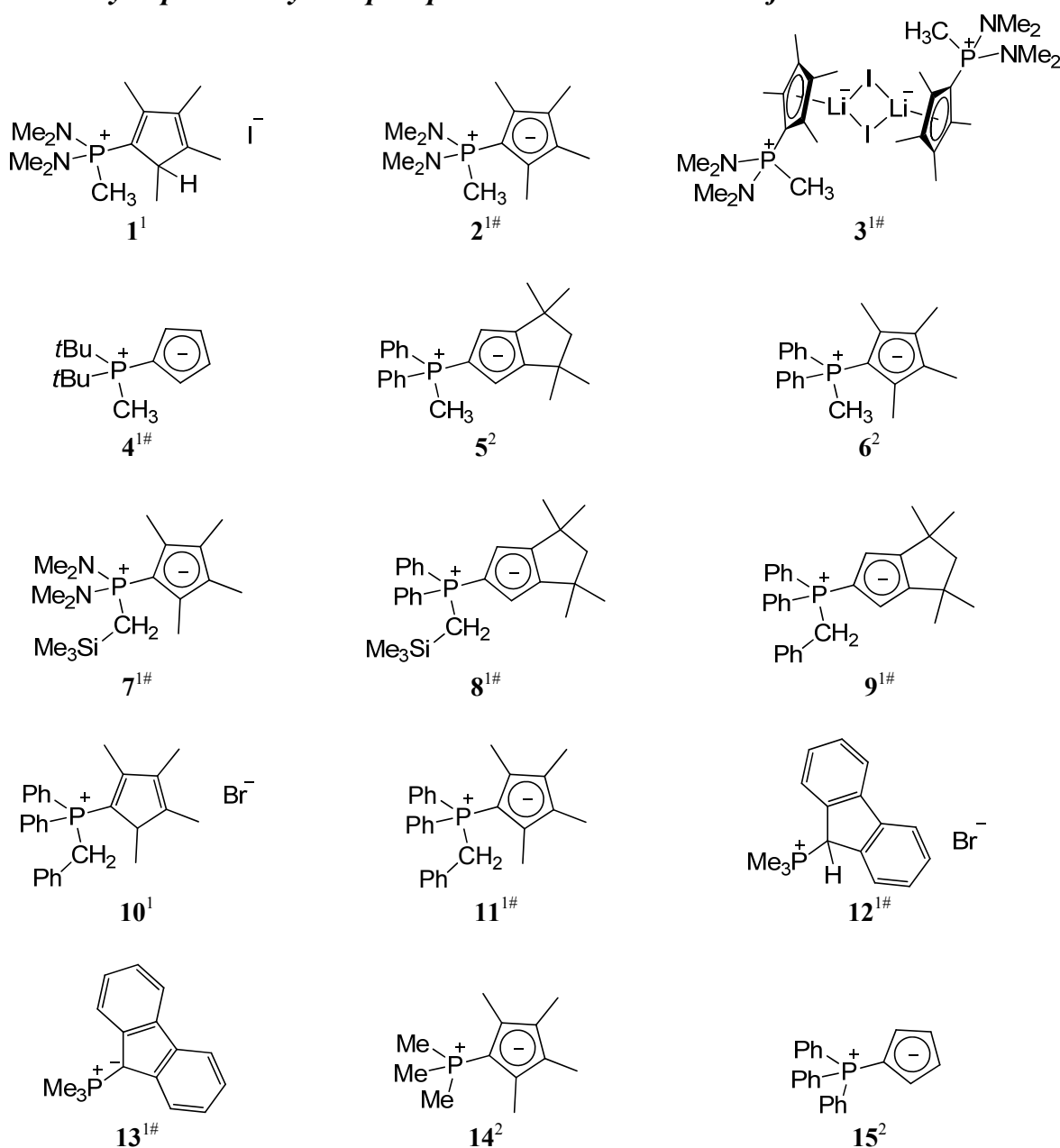
z. T. zum Teil

Abkürzungen von koordinierenden Neutralliganden werden in Kleinbuchstaben angegeben (z. B. thf in $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$).

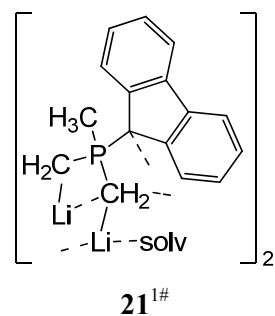
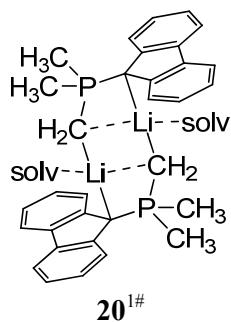
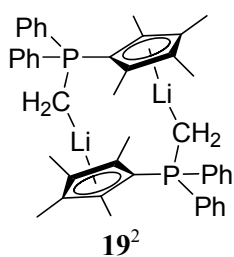
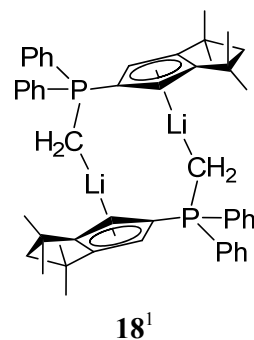
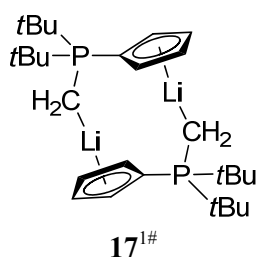
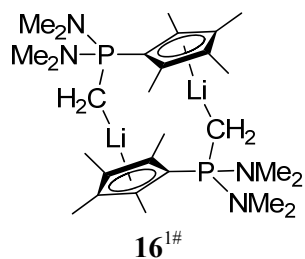
Verzeichnis der Verbindungen

Nachfolgende Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellt oder sind wichtige zuvor beschriebene Ausgangsverbindungen. Erstmalig beschriebene Verbindungen sind mit einer hochgestellten 1 gekennzeichnet. Die Kennzeichnung literaturbekannter Verbindungen erfolgt durch eine hochgestellte 2. Literaturangaben zur Synthese dieser Verbindungen befinden sich zu Beginn des jeweiligen Experimentals. Verbindungen, die in der eigenen Arbeitsgruppe zuvor beschrieben wurden, sind mit einer hochgestellten 3 markiert. Angaben zu den jeweiligen Arbeiten können dem Experimentals entnommen werden. Verbindungen, deren Röntgenkristallstruktur in dieser Arbeit diskutiert wird, sind zusätzlich mit einem hochgestellten # gekennzeichnet.

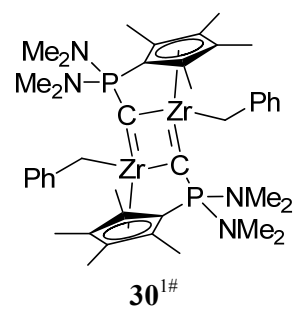
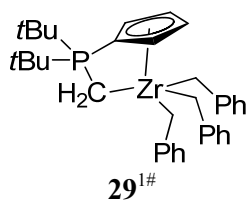
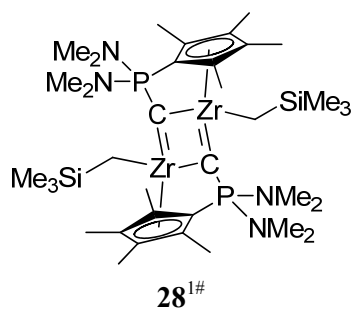
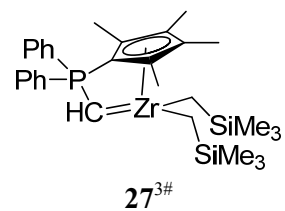
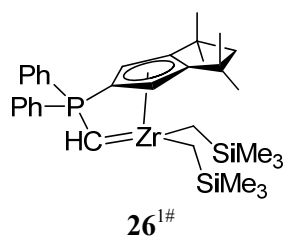
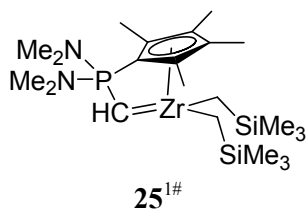
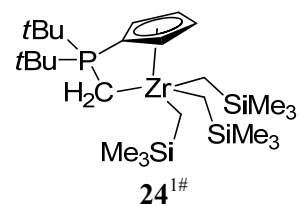
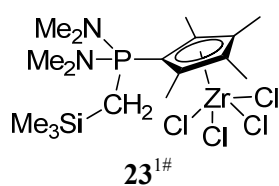
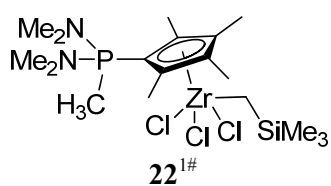
Cyclopentadienylidenphosphorane und deren Vorstufen

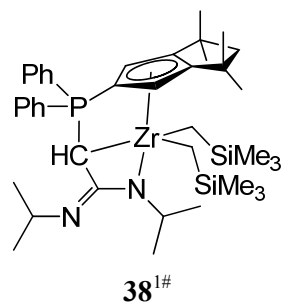
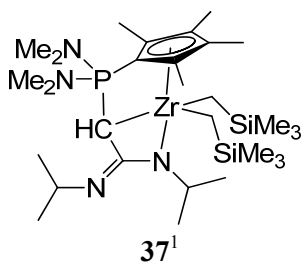
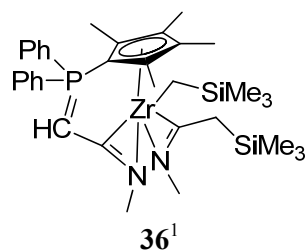
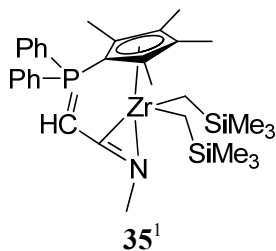
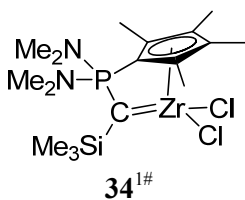
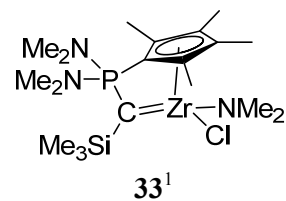
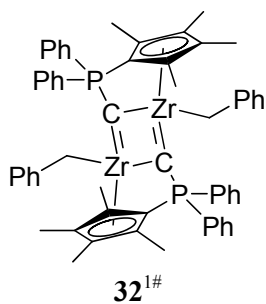
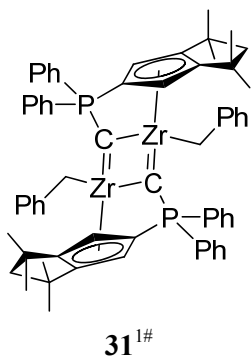


Lithiumphosphoniumdi- und triylide

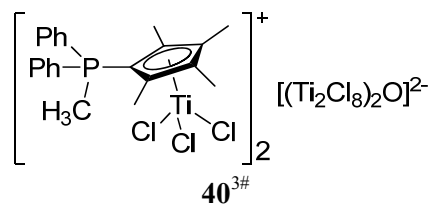
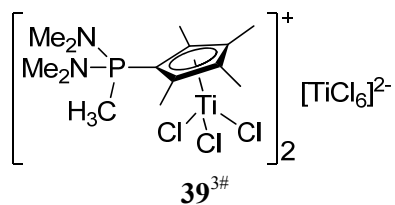


CpPC-Komplexe des Zirkoniums

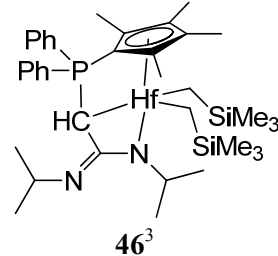
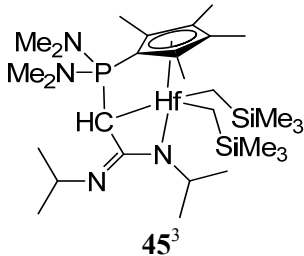
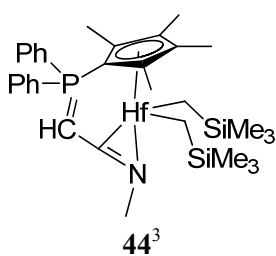
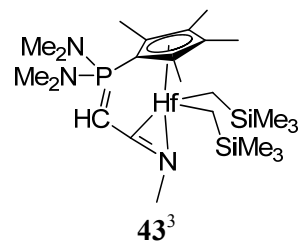
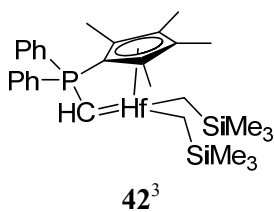
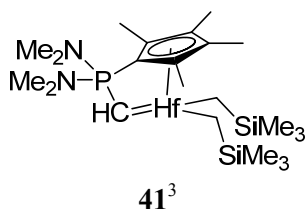




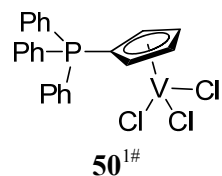
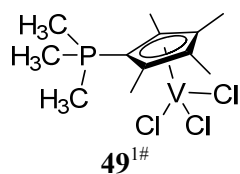
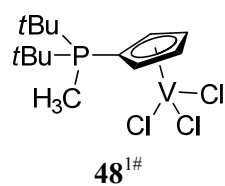
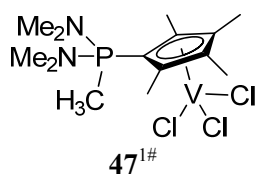
CpPC-Komplexe des Titans



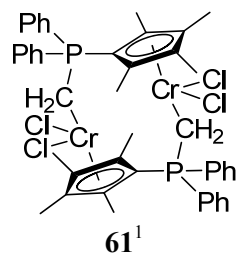
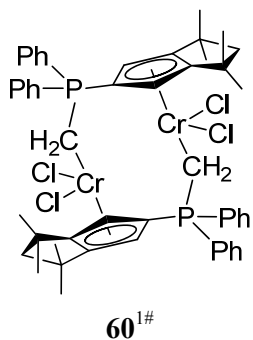
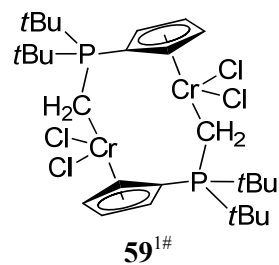
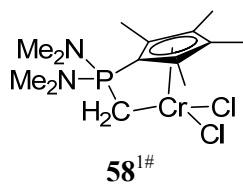
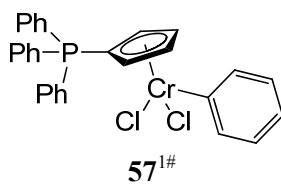
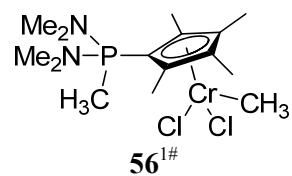
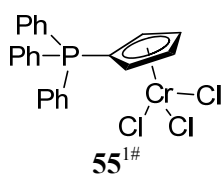
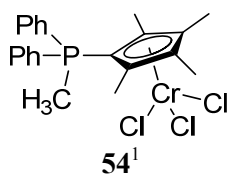
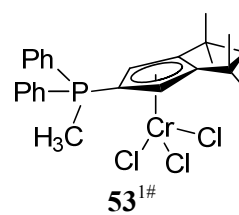
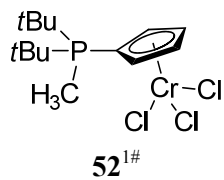
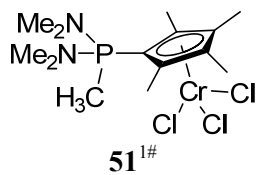
CpPC-Komplexe des Hafniums



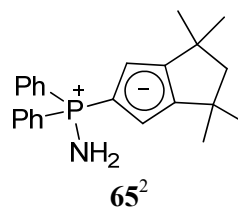
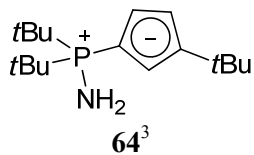
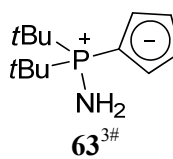
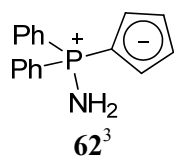
CpPC-Komplexe des Vanadiums



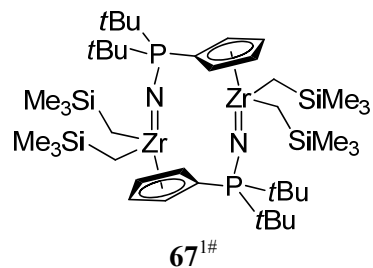
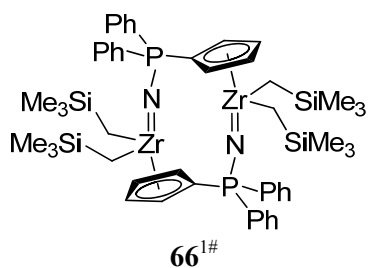
CpPC-Komplexe des Chroms



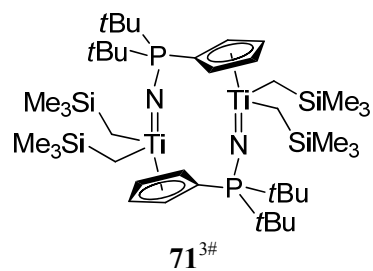
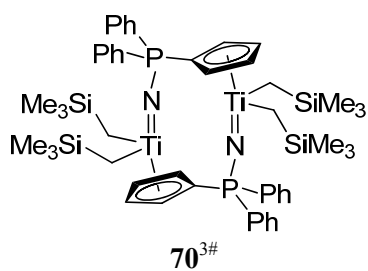
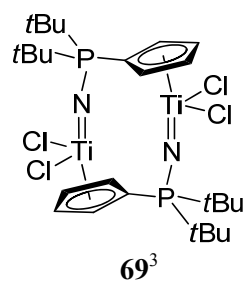
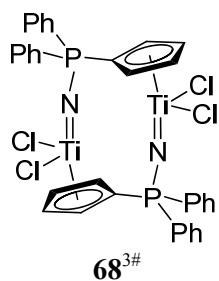
Cyclopentadienylidenaminophosphorane



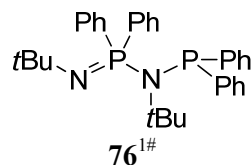
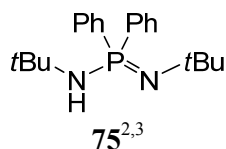
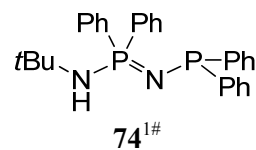
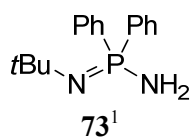
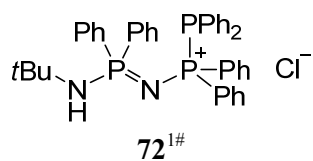
CpPN-Komplexe des Zirkoniums



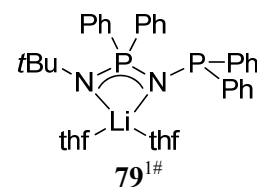
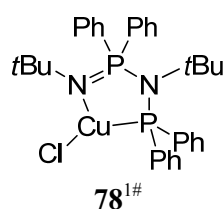
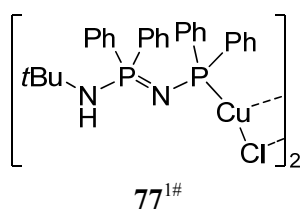
CpPN-Komplexe des Titans



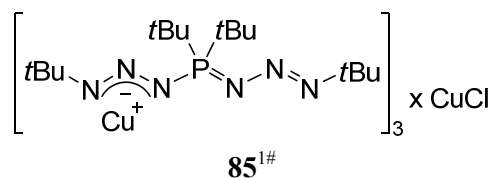
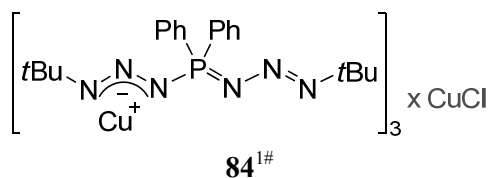
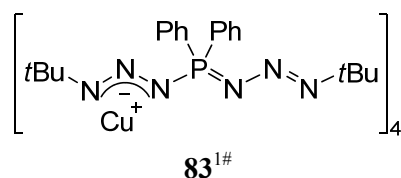
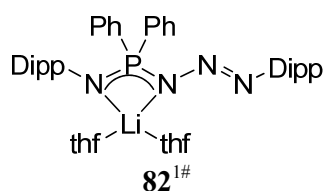
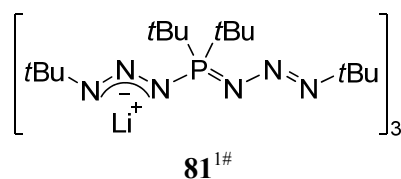
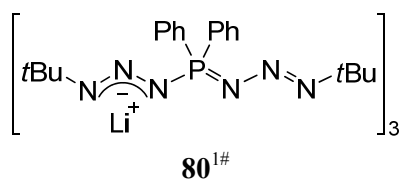
N-Phosphino-aminophosphonimine und Vorstufen



N-Phosphino-aminophosphonimino-Komplexe



Phosphoniumbistriazenido-Komplexe



Vorwort

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Hauptkapitel. Diesen vorangestellt ist zum Einen eine Allgemeine Einleitung, die dem Leser eine Einführung in die zu Grunde liegenden Konzepte geben soll und zum Anderen die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit. Jedes Kapitel ist unterteilt in eine spezielle Einleitung ins Themengebiet, die Aufgabenstellung, die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse, einer Zusammenfassung und der Beschreibung der durchgeführten Experimente. Im Anschluss an jedes Kapitels erfolgt die Angabe der verwendeten Literaturstellen. Jedes Kapitel ist damit als solches eigenständig und soll dem Leser das Einlesen in das jeweilige Themengebiet erleichtern. Den Abschluss der Arbeit bildet die Allgemeine Zusammenfassung, die die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit wiedergibt. Die Zusammenfassung erfolgt sowohl in deutscher als auch in englischer Sprache. Neben dem Kristallographischen Anhang, der sich am Ende des Dokuments befindet, ist ein digitaler Anhang in Form einer DVD verfügbar. Dieser enthält die analytischen Daten der dargestellten Verbindungen in digitaler Form, Abbildungen und Schemata sowie wichtige Dateien der kristallographischen Untersuchungen. Diese DVD ist in Absprache mit Prof. Dr. J. Sundermeyer (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg) erhältlich.

Um Verwechslungen der Abbildungen etc. auszuschließen werden diese das Dokument übergreifend durchnummeriert. Neue Verbindungen oder literaturbekannte Verbindungen, deren Synthese im Rahmen dieser Arbeit maßgeblich modifiziert wurde, sind dokumentübergreifend mit fettgedruckten arabischen Ziffern durchnummeriert. Ausgewählte literaturbekannte Verbindungen, die im Fließtext weitere Erwähnung finden, werden dokumentübergreifend mit fettgedruckten römischen Ziffern markiert.

Inhaltsverzeichnis

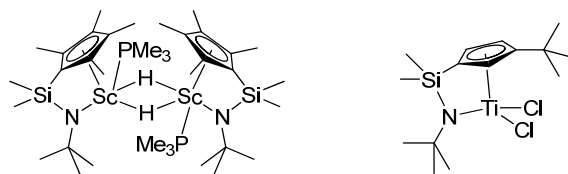
<u>Allgemeine Einleitung und Zielsetzung</u>	1
<u>I. Kapitel - Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe</u>	9
1. Einleitung	11
2. Aufgabenstellung	23
3. Diskussion eigener Ergebnisse	24
4. Zusammenfassung der Untersuchungen zu CpPC-Komplexen	105
5. Beschreibung der Experimente	109
6. Literatur	150
<u>II. Kapitel - Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexe</u>	159
1. Einleitung	160
2. Aufgabenstellung	167
3. Diskussion eigener Ergebnisse	168
4. Zusammenfassung der Untersuchungen zu CpPN-Komplexen	185
5. Beschreibung der Experimente	187
6. Literatur	198
<u>III. Kapitel - N-Phosphanyliminophosphonamino-Komplexe</u>	201
1. Einleitung	202
2. Aufgabenstellung	207
3. Diskussion eigener Ergebnisse	208
4. Zusammenfassung der Untersuchungen zu NPNP-Komplexen	230
5. Beschreibung der Experimente	232
6. Literatur	241
<u>Allgemeine Zusammenfassung</u>	245
1. Allgemeine Zusammenfassung	245
2. General Summary	254
<u>Kristallographischer Anhang</u>	263

Allgemeine Einleitung und Zielsetzung

1 Allgemeine Einleitung

1.1 *Constrained-geometry-Katalysatorsysteme*

Die bahnbrechende Entdeckung von ZIEGLER und NATTA,^[1] dass eine Kombination aluminumorganischer Verbindungen mit Übergangsmetallhalogeniden die Polymerisation von Ethen und Propen schon bei Raumtemperatur und Normaldruck ermöglicht, revolutionierte die großtechnische Darstellung von Polyolefinen. Im Gegensatz zu dem bis dato nach dem Hochdruckverfahren hergestelltem Polyethylen geringer Dichte (*low-density polyethylene*, LDPE) weist das nach dem ZIEGLER-Verfahren hergestellte Polyethylen nur sehr wenige Langkettenverzweigungen auf, woraus deutlich abweichende Materialeigenschaften resultieren. Eine Eigenschaft des nach diesem Verfahren hergestellten Polyethylens ist eine breite Molekülmassenverteilung des gebildeten Polymers,^[2] da die Katalysatorsysteme in den verwendeten Reaktionsmedien größtenteils unlöslich sind und somit heterogen-katalysierte Reaktionen an strukturell unterschiedlichen katalytisch-aktiven Zentren ablaufen. Es folgte die Entwicklung homogener Katalysatorsysteme mit einheitlichen aktiven Zentren (*single-site catalysts*). Enormen Vorschub leistete die Entdeckung von KAMINSKY und SINN,^[3] dass Metallocendichloride von Titan und Zirkonium in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) als hochaktive Katalysatorsysteme zur Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt werden können. Auf diesen Arbeiten aufbauend gelang BRINTZINGER die stereoselektive Propenpolymerisation mit den sogenannten *ansa*-Zirconocen-Katalysatoren,^[4] die die Steuerung der Taktizität des gebildeten Polypropylens durch die Wahl des Liganden ermöglichen. Durch die Verbrückung einer Cyclopentadienyl-Einheit (Cp) mit einer Amidogruppe über eine Dimethylsilyleinheit gelang BERCAW^[5] und OKUDA^[6] die Entwicklung neuartiger Katalysatoren, die aufgrund ihres gespannten Ligandrückgrats die (Co-)Polymerisation sterisch anspruchsvoller α -Olefine gestatten.

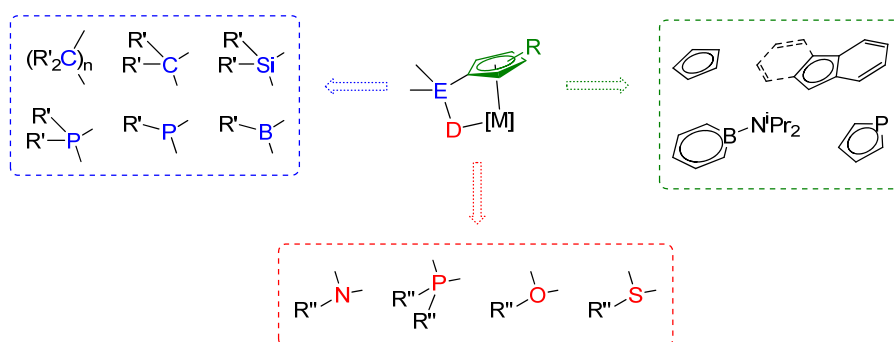


Schema 1: Von BERCAW und OKUDA vorgestellte CGCs.^[5-6]

In der Ethenpolymerisation wurde für dieses Katalysatorsystem eine derart hohe Aktivität gefunden, dass es schnell von EXXON^[7] und DOW^[8] durch Patente geschützt wurde. Aufgrund des gespannten Ligandsystems wurde durch STEVENS *et al.* (DOW) der Begriff der *constrained-geometry catalysts* (CGC) geprägt. Als Definition eines CGCs gilt,^[9] dass der Winkel am Metall (Bisswinkel) zwischen dem Zentrum des Cp-Derivats und der über ein Brückenatom angebundenen zweiten Donorfunktion

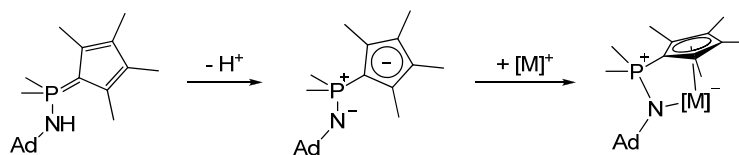
kleiner ist als in dem analogen unverbrückten Metallkomplex. Aus dieser strukturellen Vorgabe resultieren Eigenschaften, die diese Art von Komplexen den *ansa*-Metallocenen überlegen machen. So wird aufgrund der geringeren sterischen und elektronischen Absättigung des Metallzentrums oftmals eine höhere Aktivität vor allem in der Polymerisation von sterisch anspruchsvollen Olefinen erreicht. Im Falle der Copolymerisation von Ethen mit höheren α -Olefinen oder cyclischen Olefinen kann eine höhere Comonomer-Einbaurate erzielt werden.^[10]

Der Definition der CGCs folgend wurde ausgehend von den prototypen Cyclopentadienylsilylamido-Liganden (CpSiN^{2-}) eine Vielzahl an strukturellen Varianten dieses Strukturmotivs entwickelt.^[9, 11] Dabei wurde neben der Veränderung der Cp-Einheit und des Brückenatoms auch eine Variation der zusätzlichen Donorfunktion vorgenommen.



Schema 2: Auswahl an strukturellen Varianten von CGCs.^[9, 11]

In der Arbeitsgruppe um SUNDERMEYER wurde etwa zeitgleich zu BOURISSOU *et al.* die Verbindungsklasse der Cyclopentadienylidenaminophosphorane (CpPN^R) entwickelt,^[12] in deren Metallkomplexen das Stickstoffatom einer zwitterionischen Phosphazeneinheit als zusätzliche Donorfunktion dient. Mit diesem Ligandsystem konnten zahlreiche Übergangsmetallkomplexe dargestellt werden.



Schema 3: Das von SUNDERMEYER und BOURISSOU entwickelte CpPN^R -Ligandsystem.^[12]

1.2 Analogie zwischen Cyclopentadienido- und Phosphonimido-Liganden

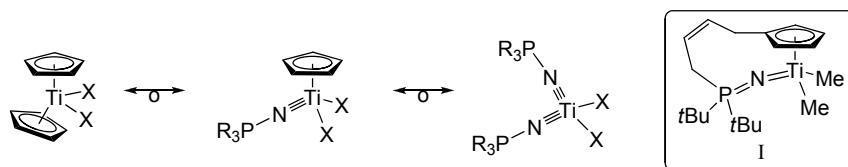
Nachdem die Metallocene die Polymerisationskatalyse mehrere Jahrzehnte geprägt hatten, wurden Ende der 1990er Jahre verstärkt Versuche zur Entwicklung Nicht-Metallocen-basierter Katalysatorsysteme unternommen.^[13] Neben der zuvor beschriebenen Verbindungsklasse der CGCs wurde das Potential von Komplexen der in den 1960er Jahren von SCHMIDBAUR *et al.*^[14] erstmalig beschriebenen Phosphonimido-Liganden intensiv erforscht.^[15] Diese besitzen je nach Koordinationsform und Metall eine variable Elektronendonorfähigkeit. In d-elektronenreichen Metallkomplexen übernimmt der Ligand oftmals eine verbrückende Position.^[16] d-Elektronenarme

Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen werden dagegen häufig von einem terminalen Phosphonimido-Liganden koordiniert. In diesen Fällen wirkt das Phosphonimid als $1\sigma, 2\pi$ -Donor, so dass M-N-P-Winkel von 130° bis 180° beobachtet werden.^[17] Damit steht der Phosphonimido-Ligand in isolobaler Analogie zum Cp-Fragment.^[18]



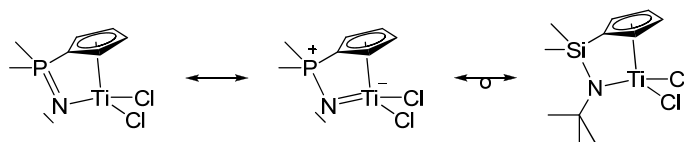
Schema 4: Koordinationsformen des Phosphonimido-Liganden und Isolobalanalogie zum Cp-Ligand.

Nachdem schon früh zahlreiche Übergangsmetallkomplexe mit Phosphonimido-Liganden dargestellt und charakterisiert wurden,^[19] war es die Arbeitsgruppe um STEPHAN, die eine systematische Untersuchung der Struktur-Wirkungs-Beziehung von Phosphonimido-Komplexen der Metalle der vierten Gruppe unternahm.^[15] Ausgehend von den Metallocenen wurden die Cp-Fragmente sukzessiv durch Phosphonimido-Liganden substituiert und dadurch zum Teil deutliche Aktivitätssteigerungen in der Ethenpolymerisation erzielt.



Schema 5: Entwicklung der Phosphonimido-Komplexe durch STEPHAN et al..^[15, 20]

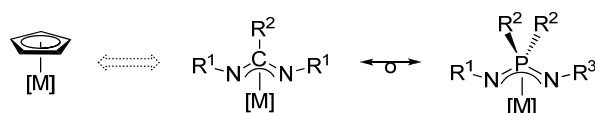
Eine Kombination aus der Isolobalitätsbeziehung zwischen dem Phosphonimido- und dem Cp-Liganden und dem Konzept der CGCs resultierte in der Verknüpfung beider funktioneller Gruppen in einem Ligandsystem. Der ebenfalls in der Gruppe um STEPHAN entwickelten Komplex **I** (Schema 5) erfüllt zwar nicht streng die Definition eines CGCs, zeigte jedoch hohe Aktivitäten in der Ethenpolymerisation.^[20] Theoretische Rechnungen von BOURISSOU *et al.* zeigen,^[21] dass eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen den CpSiN^{2-} - und den aus den CpPN^{R} -Liganden abgeleiteten Cyclopentadienyliidenaminophosphoranen ohne N-Substitution (CpPN^{2-}) besteht. So ermittelten sie durch NBO-Analysen (*natural bond orbital*) etwa gleiche Partialladungsverteilungen in neutralen sowie kationischen Zirkonium-Komplexen ($[\text{Cp}(\text{Si/P})\text{N-ZrR}_2]^-$ bzw. $[\text{Cp}(\text{Si/P})\text{N-ZrR}]^+$). Dies lässt eine ähnliche Reaktivität und damit einhergehender Aktivität als Olefinpolymerisationskatalysatoren erwarten.



Schema 6: Strukturelle Verwandtschaft zwischen mononuklearen CpPN^- - und CpSiN^- -Komplexen.^[21]

1.3 Analogie zwischen Amidinato- und Iminophosphonamido-Liganden

Als sterische Äquivalente des Cp-Fragments und seiner Derivate wurden Amidinato-Liganden in die Lanthanoidchemie eingeführt.^[22] Diese $[R^1N-CR^2-NR^1]$ -Motive bieten zahlreiche Möglichkeiten, um ihre sterischen wie elektronischen Eigenschaften zu variieren. Aus diesem Grund fand dieses Ligandensystem ebenfalls Anwendung in der Koordinationschemie anderer Übergangsmetalle und in der Katalyse.^[23] Ein aktuelles Beispiel von SYDORA *et al.* beweist zudem die Möglichkeit der selektiven Ethen-Polymerisation mittels Amidinato-Chrom-Komplexen mit zusätzlicher Phosphanyl-Donorfunktion.^[24] Angetrieben von der geringen Aktivität von Amidinato-Komplexen der Metalle der vierten Gruppe in der Ethenpolymerisation entwickelten VOLLMERHAUS *et al.* das Ligandensystem der Iminophosphoamide.^[25] Während das Amidinat-Motiv eine zweidimensionale räumliche Ausdehnung besitzt, wird durch das isolobale $[R^1N-PR^2_2-NR^3]$ -Motiv der Iminophosphonamide eine dreidimensionale Ausdehnung erreicht, die das aktive Metallzentrum besser abschirmt.



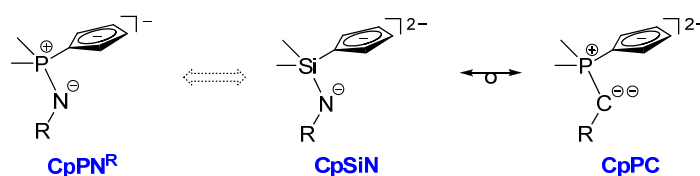
Schema 7: Entwicklung der NCN- und NPN-Ligandmotive und Analogie zum Cp-Ligand.

Darüber hinaus erlaubt auch das Iminophosphonamido-Ligandensystem die Variation der sterischen wie elektronischen Eigenschaften der resultierenden Komplexe, woraus dessen Anwendung in der Koordinationschemie anderer Metalle (z. B. Al,^[26] Ni,^[27] Lanthanoide^[28]) resultierte.

2 Zielsetzung

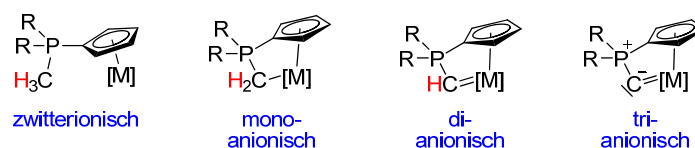
Auf Grundlage der drei zuvor beschriebenen Konzepte sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit neuartige Ligand-Motive entwickelt und ihre Koordinationschemie in Komplexen mit d-elektronenarmen und ausgewählten d-elektronenreichen Übergangsmetallen untersucht und ihr katalytisches Potential evaluiert werden.

Die *constrained-geometry-catalysts* (CGC) waren ein Meilenstein in der Entwicklung maßgeschneiderter Katalysatorsysteme.^[5-8] Die Variation der Ligandsysteme förderte eine Vielzahl an Strukturmotiven zu Tage. Im eigenen Arbeitskreis wurden Ligandsysteme mit zwitterionischen Phosphazenen-Donoren (R_3P^+-NR) entwickelt.



Schema 8: Vergleich der $CpPN^R$ -, $CpSiN$ - und $CpPC$ -Liganden

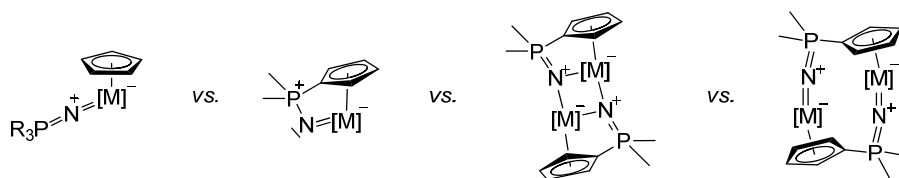
Durch die Einführung einer zwitterionischen Phosphorylid-Einheit als zusätzliche Donorfunktion eröffnet sich, aufgrund der Präsenz von bis zu drei abstrahierbaren Protonen, eine vielfältige Koordinationschemie. Ein zweifach deprotoniertes Phosphorylid ist isoelektronisch zu den prototypen $CpSiN^{2-}$ -Liganden, deren Titan-Komplexe überaus hohe Aktivitäten in der Olefinpolymerisation besitzen. Die Ausarbeitung synthetischer Zugänge zu Cyclopentadienyldenphosphoran-Komplexen ($CpPC$) der d-elektronenarmen Übergangsmetalle, insbesondere der vierten Gruppe sowie des Vanadiums und des Chroms, mit zwitterionischen und anionischen Ligandfragmenten und die Evaluierung ihres Potentials als Polymerisationskatalysatoren standen im Fokus dieser Untersuchungen.



Schema 9: Zu untersuchende $CpPC$ -Komplexe mit zwitterionischem und anionischem Ligandfragment.

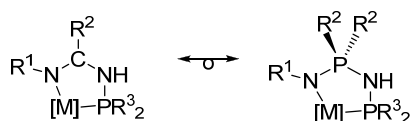
Vor dem Hintergrund der erfolgreichen Anwendung von Phosphonimido-Titankomplexen in der Ethenpolymerisation durch die Arbeitsgruppe um STEPHAN erschien die Erweiterung der von ELFFERDING begonnenen Untersuchungen zur Verknüpfung von Cp- und Phosphonimidfragment sinnvoll.^[29] Auf Basis der von STEPHAN *et al.* ausgearbeiteten Struktur-Wirkungs-Beziehungen und der von BORRISSOU *et al.* berechneten strukturellen und elektronischen Verwandtschaft zwischen den aktiven Cyclopentadienylsilylamido-CGCs ($CpSiN$) und den *P*-Cyclopentadienylphosphonimido-Komplexen ($CpPN$)^[21] stand die Synthese von Komplexen mit Liganden mit hohem sterischen Anspruch im Fokus dieser Arbeit.

Allgemeine Einleitung und Zielsetzung



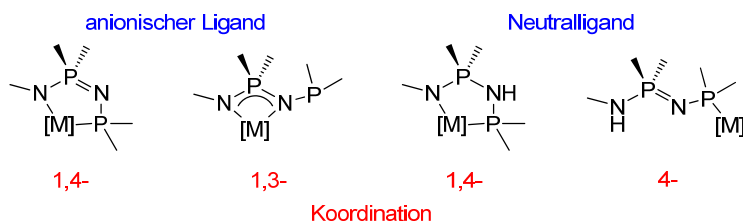
Schema 10: Mögliche Struktur motive in CpPN-Komplexen. [M] stellt ein beliebiges disubstituiertes zweiwertiges Metallionen der vierten Gruppe dar, z. B. $[\text{TiCl}_2]^{2+}$, dar).

Von SYDORA *et al.* patentierte *N*-Phosphanylamidinato-Chrom-Komplexe zur Oligomerisierung von Ethen^[24] sollten die Motivation für die Entwicklung eines neuartigen *N*-Phosphanyl-iminophosphonamido-Ligandsystems liefern.



Schema 11: Isobalbeziehung zwischen dem *N*-Phosphanylamidinato- und dem *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Ligandsystem.

Der Einstieg in die Chemie dieses neuen Ligandsystems sollte durch die Ausarbeitung von einfachen Syntheserouten zu den freien Liganden und ihren Vorstufen geschaffen werden. Das NPNP-Ligandfragment besitzt das Potential zu einer vielfältigen Koordinationschemie und damit eine Anwendung in Komplexen mit unterschiedlichsten weichen und harten LEWIS-Säuren. An die Synthese erster NPNP-Liganden sollte sich darum eine erste Evaluierung ihrer Koordinationschemie mit ausgewählten Metallen anschließen.



Schema 12: Auswahl an denkbaren Koordinationsmodi des NPNP-Ligandsystems.

3 Literatur

- [1] (a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426; (b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547; (c) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708-1710; (d) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545-553.
- [2] D. Singh, R. P. Merrill, *Macromolecules* **1971**, 4, 599-604.
- [3] (a) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 390-392; *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396-402; (b) W. Kaminsky, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 3911-3921.
- [4] (a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233-247; (b) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 63-67; (c) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1143-1170; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283.
- [5] (a) W. E. Piers, P. J. Shapiro, E. E. Bunel, J. E. Bercaw, *Synlett* **1990**, 1990, 74-84; (b) P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867-869.
- [6] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1649-1651.
- [7] (a) J. A. M. Canich, G. F. Licciardi, *U.S. Patent* 5.057.475, **1991**; (b) J. A. M. Canich, *U.S. Patent* 5.026.798, **1991**.
- [8] (a) D. R. Neithamer, J. C. Stevens, *U.S. Patent* 5.350.723, **1994**; (b) S.-Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, P.-K. S. Chum, *U.S. Patent* 5.272.236, **1993**; (c) S.-Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, *U.S. Patent* 5.278.272, **1994**.
- [9] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2691-2720.
- [10] (a) L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16716-16717; (b) S. Martínez, M. T. Exposito, J. Ramos, V. Cruz, M. C. Martínez, M. López, A. Muñoz-Escalona, J. Martínez-Salazar, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 711-725; (c) N. Naga, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 1285-1291.
- [11] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4411-4423.
- [12] (a) A. R. Petrov, K. A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V. V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915; (b) Z. Jian, N. K. Hangaly, W. Rong, Z. Mou, D. Liu, S. Li, A. A. Trifonov, J. Sundermeyer, D. Cui, *Organometallics* **2012**, 31, 4579-4587; (c) Z. Jian, A. R. Petrov, N. K. Hangaly, S. Li, W. Rong, Z. Mou, K. A. Rufanov, K. Harms, J. Sundermeyer, D. Cui, *Organometallics* **2012**, 31, 4267-4282; (d) N. K. Hangaly, A. R. Petrov, K. A. Rufanov, K. Harms, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2011**, 30, 4544-4554; (e) C. Freund, N. Barros, H. Gornitzka, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2006**, 25, 4927-4930; (f) P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, 26, 6793-6804.
- [13] (a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428-447; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448-468; (b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2002**, 103, 283-316.
- [14] (a) H. Schmidbaur, G. Kuhr, U. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 877; *Angew. Chem.* **1965**, 77, 866; (b) H. Schmidbaur, G. Jonas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 449-450; *Angew. Chem.* **1967**, 79, 413.
- [15] (a) D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 2046-2048; (b) D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 1116-1118; (c) N. L. S. Yue, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 2303-2308.
- [16] (a) H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, G. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43B, 43; (b) H. F. Klein, S. Haller, H. Koenig, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, M. J. Menu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4673-4675; (c) H.-J. Mai, R. M. zu Köcker, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1235-1236; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1349-1350.
- [17] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707-726.
- [18] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lueken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 159-166.
- [19] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19-65.
- [20] O. Alhomaidan, G. Bai, D. W. Stephan, *Organometallics* **2008**, 27, 6343-6352.
- [21] L. Truflandier, Colin J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947.
- [22] (a) F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2253-2268; (b) F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7657-7672.
- [23] (a) F. T. Edelmann, in *Adv. Organomet. Chem.*, Volume 57 (Eds.: F. H. Anthony, J. F. Mark), Academic Press, **2008**, 183-352; (b) S. Collins, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 118-138.
- [24] (a) O. L. Sydora, T. C. Jones, B. L. Small, A. J. Nett, A. A. Fischer, M. J. Carney, *ACS Catalysis* **2012**, 2, 2452-2455; (b) O. L. Sydora, M. Carney, B. L. Small, S. Hutshison, J. C. Gee, WO2010US62281, **2011**.

- [25] (a) R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N. J. Taylor, K. J. Wiacek, S. P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507; (b) R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731-2733.
- [26] B. Nekoueishahraki, H. W. Roesky, G. Schwab, D. Stern, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9174-9179.
- [27] R. A. Stapleton, J. Chai, A. Nuanthanom, Z. Flisak, M. Nele, T. Ziegler, P. L. Rinaldi, J. B. P. Soares, S. Collins, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2993-3004.
- [28] S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 4814-4822.
- [29] (a) D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937-1947; (b) M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.

I. Kapitel

Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe

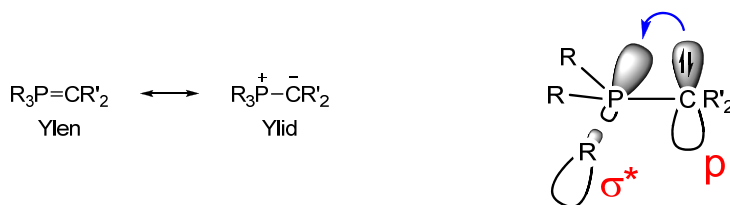
1	Einleitung.....	11
1.1	<i>P-Ylide in der Übergangsmetallchemie und Katalyse.....</i>	<i>11</i>
1.2	<i>Phosphorylid-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe, des Vanadiums und des Chroms.....</i>	<i>12</i>
1.3	<i>Reaktivität von Phosphoniumalkylidenkomplexen der 4. Gruppe.....</i>	<i>17</i>
1.4	<i>Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoranen</i>	<i>18</i>
1.5	<i>Metallierte Cyclopentadienylidenphosphorane</i>	<i>20</i>
1.6	<i>Seltenerd- und Übergangsmetallkomplexe von CpPC-Liganden.....</i>	<i>21</i>
2	Aufgabenstellung.....	23
3	Diskussion eigener Ergebnisse	24
3.1	<i>Synthese neuer Cyclopentadienylidenphosphorane und ihrer Vorstufen.....</i>	<i>24</i>
3.2	<i>Darstellung von Lithiumphosphoniumdi- und triyliden</i>	<i>38</i>
3.3	<i>Synthese und Charakterisierung von CpPC-Zirkonium-Komplexen</i>	<i>44</i>
3.4	<i>Synthese und Charakterisierung von CpPC-Titan-Komplexen.....</i>	<i>77</i>
3.5	<i>Synthese und Charakterisierung von CpPC-Hafnium-Komplexen.....</i>	<i>83</i>
3.6	<i>Synthese und Charakterisierung von CpPC-Vanadium-Komplexen</i>	<i>88</i>
3.7	<i>Synthese und Charakterisierung von CpPC-Chrom-Komplexen</i>	<i>93</i>
3.8	<i>Anwendung von CpPC-Komplexen in der Ethen-Polymerisation.....</i>	<i>102</i>
4	Zusammenfassung der Untersuchungen zu CpPC-Komplexen	105
5	Beschreibung der Experimente	109
5.1	<i>Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden.....</i>	<i>109</i>
5.2	<i>Synthese von Cyclopentadienylidenphosphoranen und ihrer Vorstufen</i>	<i>112</i>
5.3	<i>Synthese von Lithiumphosphoniumdi- und -triyliden.....</i>	<i>119</i>
5.4	<i>Synthese von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Zirkoniums.....</i>	<i>122</i>
5.5	<i>Synthese von CpPC-Trimethylsilylmethyl-Komplexen des Zirkoniums</i>	<i>123</i>
5.6	<i>Synthese von CpPC-Benzyl-Komplexen des Zirkoniums.....</i>	<i>128</i>
5.7	<i>Synthese von CpPC-Amido-Komplexen des Zirkoniums.....</i>	<i>130</i>
5.8	<i>Synthese von CpPC-Chloro-Komplexen des Zirkoniums</i>	<i>132</i>
5.9	<i>Reaktivitätsuntersuchungen an CpPC-Zr-Alkylkomplexen</i>	<i>132</i>
5.10	<i>Synthese von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Titans</i>	<i>136</i>
5.11	<i>Versuche zur Synthese von CpPC-Komplexen des Titans.....</i>	<i>138</i>
5.12	<i>Synthese von CpPC-Trimethylsilylmethyl-Komplexen des Hafniums.....</i>	<i>139</i>
5.13	<i>Synthese von CpPC-Chloro-Komplexen des Hafniums.....</i>	<i>140</i>

5.14	<i>Reaktivitätsuntersuchungen an CpPC-Hf-Alkylkomplexen</i>	141
5.15	<i>Synthese von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Vanadiums</i>	143
5.16	<i>Synthese von CpPC-Komplexen des Vanadiums</i>	145
5.17	<i>Synthese von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Chroms</i>	146
5.18	<i>Synthese von CpPC-Komplexen des Chroms</i>	149
5.19	<i>Polymerisation von Ethen</i>	150
6	Literatur	152

1 Einleitung

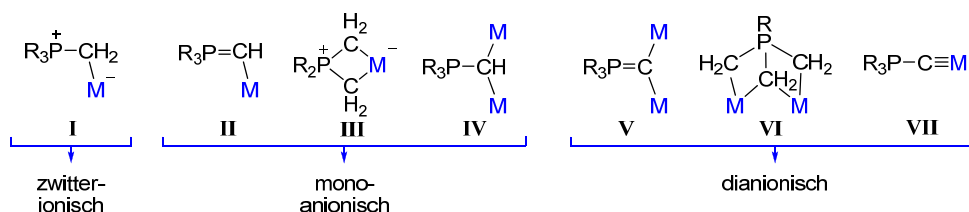
1.1 P-Ylide in der Übergangsmetallchemie und Katalyse

Nach WITTIGs fundamentalen Arbeiten über die Darstellung von Phosphoryliden und ihrer Anwendung zur Olefinierung von Carbonylverbindungen in der nach ihm benannten WITTIG-Reaktion,^[1] die 1979 mit dem NOBEL-Preis ausgezeichnet wurde, entwickelten sich diese Phosphor(V)-Verbindungen zu wichtigen Reagenzien in der organischen Synthese.^[2] Sie zeichnen sich durch zwei mesomere Grenzstrukturen aus (*Schema 13*, links). Die Ylen-Form beschreibt die Phosphorane als neutrale Verbindung mit einer $R_3P=CR'_2$ -Doppelbindung, wohingegen die Ylid-Form durch ein zwitterionisches $R_3P^+-C^--R'_2$ -Fragment charakterisiert ist. Die Bindungssituation in diesen pentavalenten Phosphorverbindungen wird häufig mit Hilfe der negativen Hyperkonjugation beschrieben,^[3] bei der aus dem besetzten p-Orbital des ylidischen Kohlenstoffatoms Elektronendichte in die unbesetzten σ^* -Orbitale der P-R-Bindungen doniert wird (*Schema 13*, rechts).



Schema 13: Mesomere Grenzstrukturen von Alkylidenphosphoranen (links) und vereinfachte Darstellung der negativen Hyperkonjugation (rechts).

Aus der stark vereinfachten Darstellung der Bindungssituation in Alkylidenphosphoranen in *Schema 13* lässt sich deren häufig beschriebene Ähnlichkeit zu phosphanstabilisierten Carbenen erkennen.^[3b, 4] So dienen diese als σ -Donorliganden und besitzen eine intrinsische α -zwitterionische Grenzform.^[4-5] Die Koordinationschemie von neutralen und deprotonierten Phosphoryliden ist ausgiebig untersucht und beschrieben worden.^[6] Es können verschiedenste Koordinationsmodi verwirklicht werden (*Schema 14*).

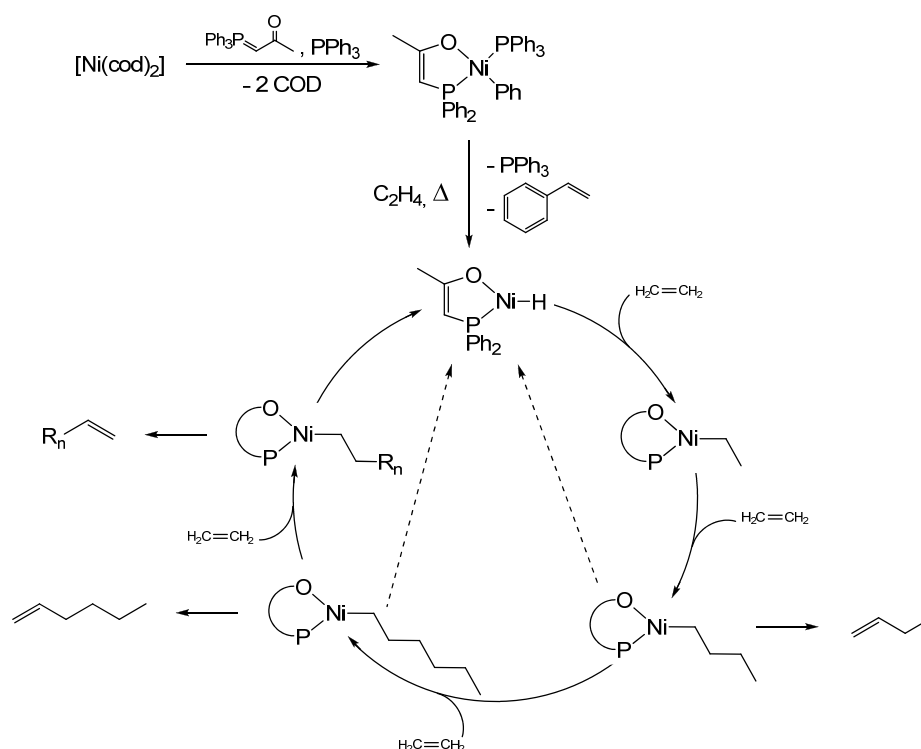


Schema 14: Koordinationsmodi von zwitter- und anionischen Phosphoryliden.

So wurden mit neutralen Phosphoryliden zwitterionische Addukt-Komplexe unterschiedlichster Metalle dargestellt (**I**).^[6c] Für monoanionische Ylidfragmente werden je nach Substitutionsmuster des Phosphorylids und Metall eine terminale (**II**, z. B. Ru,^[7] U^[8]) oder eine chelatisierende Koordination (**III**, Seltenerdmetalle,^[9] Co,^[10] Ni,^[11] Pd,^[12] Ba,^[13] Re,^[14] Ir,^[15] Au,^[16] U^[17]) beobachtet. In wenigen Fällen konnte jedoch ebenfalls ein verbrückender Koordinationsmodus (**IV**) beobachtet werden.^[10, 16, 18] Für dianionische Phosphorylide wurde einerseits eine zwischen zwei Metallatomen verbrückende

Koordination (V)^[19] oder aber, in Phosphoranen, die mehrere acide ylidische Positionen besitzen, auch die Koordination über drei Ylid-Funktionen beobachtet, was zur Ausbildung von Cluster-ähnlichen Verbindungen führte (VI).^[20] Mit Metallen, die in der Lage sind Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindungen auszubilden (z. B. Nb, Ta, W und Re), wurden Phosphoniumalkin-Komplexe erhalten, in denen die dianionischen Liganden terminale Positionen einnehmen (VII).^[19b, 21]

Neben der Anwendung in der WITTIG-Reaktion sind Phosphorylide vor allem als Ausgangsstoffe zur Synthese von Katalysatorsystemen zur Oligomerisierung von Ethen von besonderem industriellem Interesse. Im so genannten SHOP-Prozess (*shell higher olefins process*) werden Nickel(II)-Komplexe mit Phosphinoenolat-Liganden eingesetzt (Schema 15).^[22] Diese werden durch Umsetzung von Nickelbiscyclooctadien mit β -Ketophosphoryliden dargestellt.^[23]



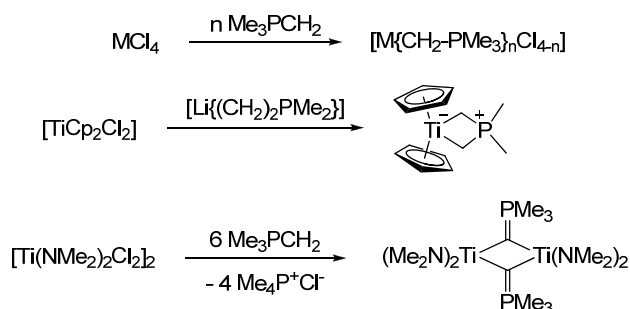
Schema 15: Darstellung von Phosphinoenolat-Nickel(II)-Komplexen und postulierter Katalysekreislauf der Ethen-Oligomerisierung im SHOP-Prozess.^[24]

1.2 Phosphorylid-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe, des Vanadiums und des Chroms

Erste Untersuchungen zur Darstellung von Phosphorylid-Komplexen des Titans und Zirkoniums wurden von SCHMIDBAUR *et al.* durchgeführt (Schema 16).^[25] Durch Umsetzung der Tetrachloride bzw. der Metallocendichloride ($[MCp_2Cl_2]$, $M = Ti, Zr$) mit Me_3PCH_2 in verschiedenen Stöchiometrien konnten zwitterionische LEWIS-Säure-Base-Addukt-Komplexe hergestellt, jedoch aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nur unzureichend charakterisiert werden. Bei der Umsetzung von $[TiCp_2Cl_2]$ mit $[Li\{(CH_2)_2PMe_2\}]$ beobachteten sie die Reduktion zu der Ti(III)-Spezies $[Ti\{(CH_2)_2PMe_2\}Cp_2]$. Die Isolierung von Komplexen mit dianionischen Phosphorylid-Liganden

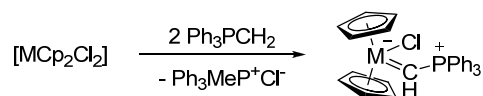
I. Kapitel - CpPC-Komplexe

gelang in schlechten Ausbeuten aus der Umsetzung von $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ mit Me_3PCH_2 . Diese als Umylidierung bezeichnete Reaktionsführung wurde in der Folge optimiert und zur Synthese verschiedener Phosphorylid-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe angewendet.^[19d, 26]



Schema 16: Umsetzungen von SCHMIDBAUR *et al.* zur Darstellung von Phosphorylid-Komplexen des Titans und Zirconiums ($M = \text{Ti}$ ($n = 2, 3$), Zr ($n = 2-4$)).^[25]

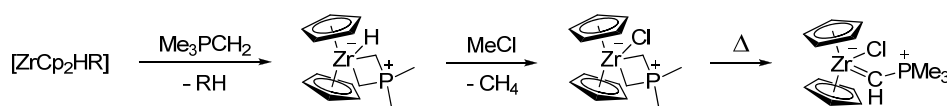
Wenig später wurden etwa zeitgleich von BALDWIN *et al.* und GELL und SCHWARTZ Synthesen von Zirconocen- und Hafnocen-Komplexen mit monoanionischen Phosphorylid-Liganden beschrieben.^[27] Dabei verwendeten BALDWIN *et al.* die von SCHMIDBAUR *et al.* entwickelte Synthesestrategie der Umylidierung, bei der das Metallocendichlorid mit zwei Äquivalenten Ph_3PCH_2 unter Eliminierung des Phosphoniumchlorids umgesetzt wird (Schema 17).^[27a]



Schema 17: Darstellung von Metallocen-Phosphorylid-Komplexen nach BALDWIN *et al.* ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$).^[27a]

Mittels Röntgenstrukturuntersuchungen an dem Zirconocen-Phosphorylid-Komplex $[\text{Zr}\{\text{CH-PPH}_3\}\text{Cp}_2\text{Cl}]$ stellten sie eine erheblich kürzere Zr-C-Bindungslänge fest, als sie für andere Systeme mit zirconiumgebundenen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gefunden wurde. Daraufhin stellten sie einen Vergleich mit Übergangsmetall-Alkyliden-Verbindungen an.

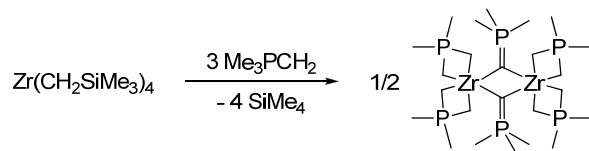
GELL und SCHWARTZ verwendeten das reaktive Zirconocenalkylhydrid $[\text{ZrCp}_2\text{HR}]$ ($R = \text{Cyclohexylmethyl}$), welches unter Eliminierung von Methylcyclohexan zum gewünschten Phosphorylid-Komplex umgesetzt werden konnte (Schema 18).^[27b]



Schema 18: Darstellung von Metallocen-Phosphorylid-Komplexen nach GELL und SCHWARTZ ($R = \text{Cyclohexylmethyl}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$).^[27b]

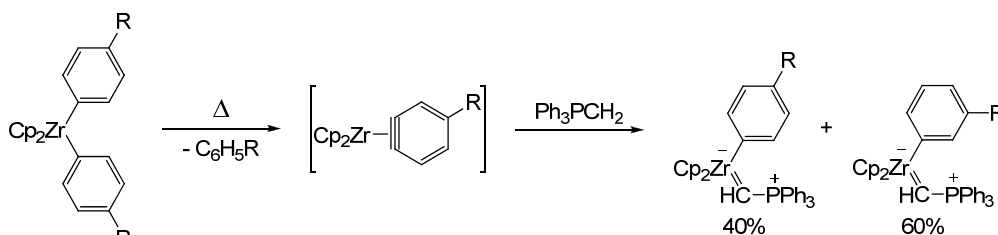
Nachdem der Hydrido- gegen einen Chlorido-Liganden ausgetauscht worden war, beobachteten GELL und SCHWARTZ bei höheren Temperaturen eine Umwandlung des zuvor als chelatisierender Ligand wirkenden $\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2$ -Fragments in einen terminalen Me_3PCH -Liganden.

RICE *et al.* erhielten aus der Umsetzung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ und einem Überschuss Me_3PCH_2 ebenfalls unter Alkaneliminierung den dinuklearen Phosphorylid-Komplex $[\text{Zr}_2(\mu\text{-C-PMe}_3)_2\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_4]$, der sowohl chelatisierende monoanionische als auch verbrückende dianionische Phosphorylid-Liganden enthält (Schema 19).^[19c]



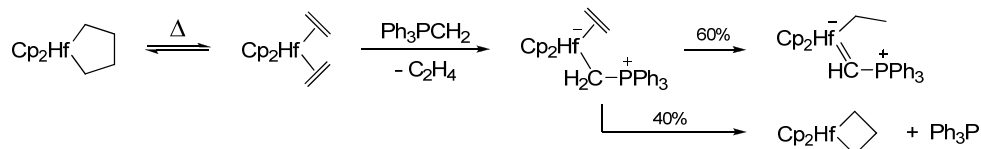
Schema 19: Umsetzung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit Me_3PCH_2 unter Alkaneliminierung.^[19c]

Eine bequeme Route zur Synthese von Zirconocen- und Hafnocen-Phosphorylid-Komplexen mit Aryl- bzw. Alkyl-Liganden wurde von ERKER *et al.* entwickelt.^[28] Aus Diphenylzirconocen und Ph_3PCH_2 konnten sie bei hohen Temperaturen den Komplex $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_3\}\text{Cp}_2\text{Ph}]^a$ herstellen (Schema 20).^[28a, 28b] Durch den Einsatz von $[\text{ZrCp}_2p\text{Tol}_2]$ konnte für diese Reaktion ein Arin-Mechanismus nachgewiesen werden. Dabei differenziert der sterische Anspruch der Methylgruppe in *para*-Stellung des Aromaten die Richtungen, aus denen der Angriff des Phosphorylids vonstatten gehen kann.



Schema 20: Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_3\}\text{Cp}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{R})]$ über einen Arin-Mechanismus nach ERKER *et al.* ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$).^[28a, 28b]

Zur Darstellung einer ähnlichen Hafnium-Verbindung bedienten sich ERKER *et al.* der Reaktivität der Hafnacyclobutan-Verbindung $[\text{HfCp}_2(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2)]$,^[28c] welche bei hohen Temperaturen in einem Gleichgewicht mit der Hafnium(II)-Diethylen-Spezies $[\text{HfCp}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ steht. Das zugesetzte Phosphorylid verdrängt einen Ethen-Liganden und reagiert unter intramolekularer Wasserstoffwanderung zum Hafnocen-Alkyl-Ylid-Komplex (Schema 21).

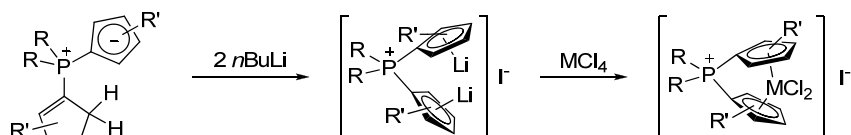


Schema 21: Darstellung von $[\text{Hf}\{\text{CH-PPh}_3\}\text{Et}]$ nach ERKER *et al.*^[28c]

Als Konkurrenzreaktion stellten sie die Übertragung eines H_2C -Fragments vom Phosphorylid auf das Hafnium fest, so dass ein Hafnacyclobutan-Ring gebildet wird.

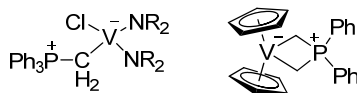
^a Auf analogem Weg ist der Titan-Komplex $[\text{Ti}\{\text{CH-PPh}_3\}\text{Cp}_2\text{Ph}]$ aus $[\text{TiCp}_2\text{Ph}_2]$ zugänglich.^[29]

Auch cyclopentadienylsubstituierte Phosphorylide erlangten die Aufmerksamkeit einiger Forschergruppen. Schon 1977 hatten HOLY *et al.* Versuche unternommen, das einfach darzustellende Cyclopentadienylidentriphenylphosphoran ($\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$), auch RAMIREZ-Ylid genannt (vgl. *Schema 30*), mit den Tetrahalogeniden der 4. Gruppe umzusetzen.^[30] Die resultierenden LEWIS-Säure-Base-Addukte konnten sie jedoch nur unzureichend charakterisieren. Später untersuchten erst LEYSER *et al.*, später SHIN *et al.* die Koordinationschemie der Gruppe IV-Metalle mit biscyclopentadienylsubstituierten Phosphoryliden (CpPCp , *Schema 22*).^[31]



Schema 22: Synthese von Biscyclopentadienyl-Phosphorylid-Komplexen (CpPCp) der Gruppe IV-Metalle ($R = \text{Me}, n\text{Bu}$; $\text{Cp}^{R'} = \text{C}_5\text{Me}_4, \text{C}_5\text{H}_2\text{tBuMe}$).^[31]

Obwohl zahlreiche Phosphorylid-Komplexe des Niobs und Tantals, vor allem mit terminalen R_3PC^{2-} -Liganden, beschrieben wurden,^[21f, 21g, 32] wurde die Anwendung von Phosphoryliden als Liganden in Vanadium-Komplexen nur spärlich untersucht. BERNO *et al.* beschrieben ein LEWIS-Säure-Base-Addukt des Ph_3PCH_2 mit gemischten Chloro-Amido-Vanadium(III)-Spezies (*Schema 23*, links).^[33] Die Strukturen der Verbindungen im Festkörper konnten durch Röntgenstrukturbestimmungen aufgeklärt werden.



Schema 23: Bekannte Phosphorylid-Komplexe des Vanadiums ($R = \text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$).^[33-34]

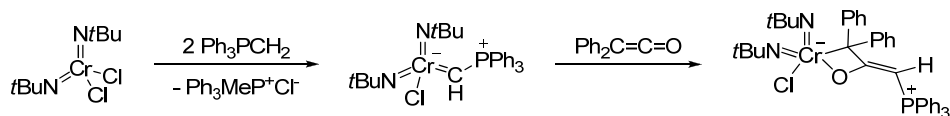
Die einzige Vanadium-Verbindung mit anionischem Phosphorylid-Liganden wurden von MANZER beschrieben.^[34] Er erhielt sie aus der Umsetzung des Lithiumphosphoniumdiylids $[\text{Li}\{(\text{CH}_2)_2\text{-PPh}_2\}]$ mit $[\text{VCp}_2\text{Cl}]$ als rotbraunen Feststoff, charakterisierte sie jedoch lediglich mittels Elementaranalyse und Schmelzpunkt. MANZER postulierte eine chelatartige Koordination des Phosphorylids (*Schema 23*, rechts), konnte dies jedoch nicht zweifelsfrei belegen.

In der Koordinationschemie des Chroms wurden Phosphorylide zumeist als Neutralliganden zur Koordination von Chrom(0)-Carbonyl-Verbindungen eingesetzt.^[35] KREIBL *et al.* beschrieben außerdem eine Serie von Chrom(II)-Carbonyl-Komplexen mit monoanionischen Phosphorylid-Liganden.^[36] Unter den beschriebenen Komplexen sind ebenfalls solche mit cyclopentadienylidensubstituierten Phosphoryliden, allen voran dem RAMIREZ-Ylid, zu finden.^[37] Von BROWNIE *et al.* wurden in jüngerer Vergangenheit auch dem RAMIREZ-Ylid ähnliche Phosphorylide zur Koordination der Gruppe VI-Metalle eingesetzt (*Schema 24*).^[38]



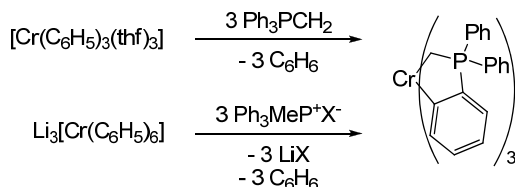
*Schema 24: Metall-Carbonyl-Komplexe nach BROWNIE *et al.* ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).^[38]*

Phosphorylid-Komplexe der Gruppe VI-Metalle in ihrer höchsten Oxidationsstufe (+6) wurden von SUNDERMEYER *et al.* als Zwischenstufe zur Synthese von stabilen 2-Metallaoxetanen beschrieben (Schema 25).^[39] Diese werden als kurzlebige Zwischenstufen in Oxo-Transfer-Reaktionen vermutet.^[40]



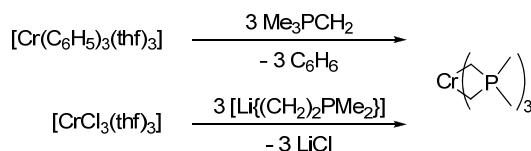
Schema 25: Chrom(VI)-Phosphorylid-Komplex als Zwischenstufe zur Synthese eines 2-Chromaoxetans.^[39]

Homoleptische Chrom(III)-Phosphorylid-Komplexe wurden schon früh von KURRAS *et al.* vorgestellt.^[41] Aus der Umsetzung von Triphenylchrom-tris(tetrahydrofuran) ($[\text{CrPh}_3(\text{thf})_3]$) mit Ph_3PCH_2 erhielten sie den Komplex $[\text{Cr}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-PPh}_2\text{-CH}_2\}_3]$, in dem der Phosphorylid-Ligand chelatartig über die ylidische Methylgruppe und einen in *o*-Position deprotonierten Phenylring an das Chromatom koordiniert (Schema 26). Die Synthese gelang außerdem ausgehend von Lithiumhexaphenylchromat(III) mit Triphenylmethylphosphoniumhalogeniden.



Schema 26: Darstellung von $[\text{Cr}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-PPh}_2\text{-CH}_2\}_3]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[41]

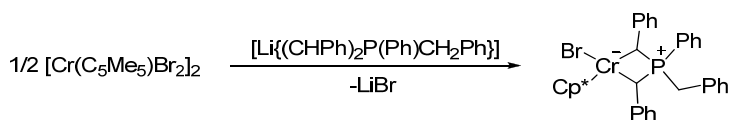
Mit Me_3PCH_2 konnten sie ebenfalls den homoleptischen Komplex erhalten, dessen Kristallstruktur eine dreifache chelatartige Koordination der monoanionischen Ylidliganden bestätigte (Schema 27).^[41c]



Schema 27: Synthese von $[\text{Cr}\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_3]$.^[41]

Die Gruppe um KURRAS berichtete ebenfalls von der Darstellung des diamagnetischen Chrom(II)-Komplexes $[\text{Cr}_2\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_4]$.^[42] Die Struktur dieser Verbindung konnte kurze Zeit später von COTTON *et al.* aufgeklärt und eine sehr kurze Cr-Cr-Vierfachbindung festgestellt werden.^[43]

Ein Chrom(III)-Phosphorylid-Halbsandwich-Komplex konnte von BAILEY *et al.* im Zuge ihrer Untersuchungen zur Deprotonierung des benzylsubstituierten Phosphoniumchlorids $\text{Ph}(\text{PhCH}_2)_3\text{P}^+\text{Cl}^-$ isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Schema 28).^[14]



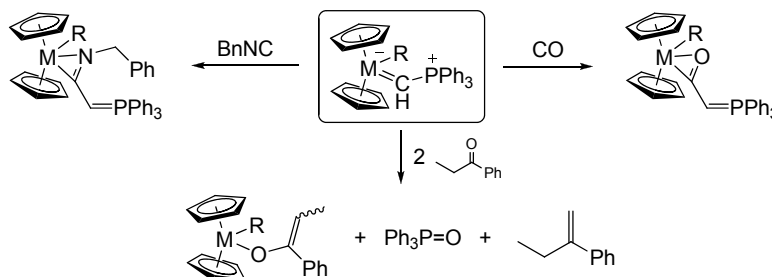
Schema 28: Synthese eines Chrom(III)-Phosphorylid-Halbsandwich-Komplexes nach BAILEY *et al.*^[14]

Trotz der sterisch anspruchsvollen Benzylidengruppen wird eine chelatartige Koordination verwirklicht.

1.3 Reaktivität von Phosphoniumalkylidenkomplexen der 4. Gruppe

Nachdem ERKER *et al.* bequeme Syntheserouten zur Darstellung von Metallocen-Phosphorylid-Komplexen des Titans, Zirconiums und Hafniums beschrieben hatten,^[28] untersuchten sie die Bindungsverhältnisse der dargestellten Komplexe. Aufgrund von spektroskopischen und strukturellen Daten schlossen sie auf eine hohe $R_3P^+-C^-$ -Ladungsseparation und signifikante π -Bindungsanteile der C-M-Bindung. Dabei nimmt der Beitrag der π -Bindung vom Titan über das Zirconium zum Hafnium ab.^[29] Diese Beobachtungen drängten ERKER *et al.* zur Untersuchung der Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber Elektrophilen.

Aufgrund der wichtigen Anwendung von Phosphoryliden als organische Reagenzien zur Olefinierung von Carbonylverbindungen wurde zunächst ihre Reaktivität gegenüber Ketonen untersucht.^[29] Es zeigte sich, dass ein Metallkomplex selektiv mit zwei Äquivalenten des Ketons reagiert. Dabei wurden je ein Äquivalent Triphenylphosphinoxid, Olefin und ein Enolatkomplex gebildet (Schema 29). Deuterierungsexperimente bewiesen, dass der Phosphoniumalkyliden-Ligand als Base dient und im ersten Schritt das Keton deprotoniert. Es bildet sich der Enolatkomplex. Das frei gewordene Phosphorylid reagiert in einer WITTIG-Reaktion zu Triphenylphosphinoxid und dem Olefin. Trotz der Anwesenheit eines weiteren basischen Liganden (Phenyl bzw. Ethyl), erfolgt die Deprotonierung durch das Phosphorylid.



Schema 29: Übersicht über die Reaktivität von Phosphorylid-Komplexen des Zirconiums und Hafniums gegenüber Elektrophilen ($M = Zr$ ($R = Ph$), Hf ($R = Et$)).

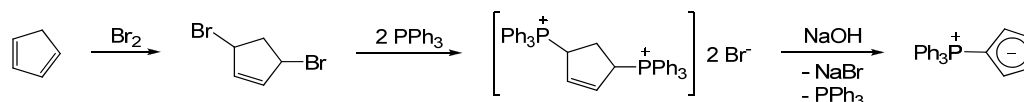
Ob die Zirconium-Phosphoniumalkyliden-Bindung im intramolekularen Vergleich gegenüber der Aryl- bzw. Alkylgruppe auch die höhere Nukleophilie aufweist, untersuchten ERKER *et al.* durch die Umsetzung mit Benzylisocyanid.^[44] Sie beobachteten eine selektive Reaktion zu η^2 -Iminoacyl-Komplexen durch Insertion des Isocyanids in die Metall-Kohlenstoffbindung der Phosphoniumalkyliden-Funktion (Schema 29). Weder beim Zirconium- noch beim Hafnium-Komplex konnte eine Insertion in die Metallaryl- bzw. -alkyl-Bindung festgestellt werden. Röntgenstrukturanalysen bewiesen die in Schema 29 angedeutete Bindungssituation.

Gleiche Ergebnisse erhielten ERKER *et al.* bei der Umsetzung der Metallocen-Phosphorylid-Komplexe mit Kohlenstoffmonooxid (CO).^[45] Die Komplexe reagieren bei Raumtemperatur und einem CO-Druck von 30-40 bar selektiv unter Aufnahme von einem Äquivalent CO zu η^2 -Acyl-Komplexen (*Schema 29*). Erneut wurde lediglich die Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung der Phosphoniumalkyliden-Funktion beobachtet. Das Vorliegen der in *Schema 29* angedeuteten Struktur wurde ebenfalls mittels Röntgenstrukturanalysen belegt.

1.4 Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoranen

Das erste cyclopentadienylsubstituierte Phosphoran,^b welches als Ligand in der Koordinationschemie von Übergangsmetallen Verwendung fand, ist das von RAMIREZ *et al.* beschriebene $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$.^[47] Dieses wird in einer drei Stufen umfassenden Reaktionskaskade aus Cyclopentadien und Triphenylphosphin dargestellt (*Schema 30*).

Zunächst wird Cyclopentadien bromiert und mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin umgesetzt. Das gebildete Bisphosphoniumdibromid eliminiert bei der wässrigen Aufarbeitung unter alkalischen Bedingungen Natriumbromid und ein Äquivalent Triphenylphosphin. Das RAMIREZ-Ylid ist aufgrund der Ladungsdelokalisation im Cyclopentadienylring (Cp-Ring) unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff. Im Gegensatz zu klassischen Phosphoryliden (z. B. Ph_3PCH_2) reagiert es ebenfalls nicht mit organischen Carbonylverbindungen, was seine Anwendung in der organischen Synthese verhinderte.



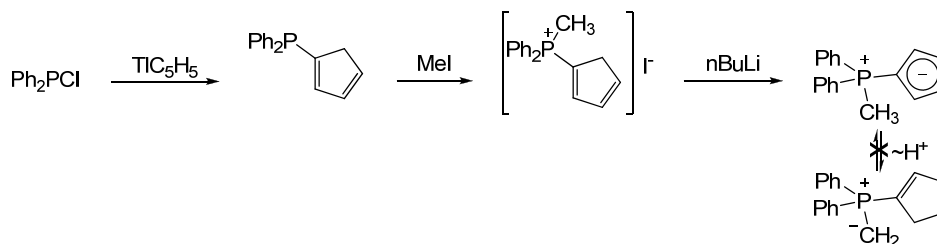
*Schema 30: Synthese von $\text{Ph}_3\text{PC}_5\text{H}_4$ (**15**) nach RAMIREZ *et al.*^[47]*

Analog zu den silylverbrückten *Ansa*-Metallocenen entwickelte die Gruppe um BRINTZINGER phosphoniumverbrückte Biscyclopentadienyl-Liganden (CpPCp , s. o.).^[31a, 48] Neben Gruppe IV-Metall-Komplexen wurden diese auch zur Komplexierung von Alkali- und Erdalkali-Metallen^[31a, 49] und Eisen^[50] eingesetzt. In der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER wird die Charakterisierung von Seltenerdmetall- CpPCp -Komplexen und ihre Anwendung in der Polymerisation polarer Monomere untersucht.^[51]

Eine Variation des RAMIRZ-Ylids wurde von MATHEY und LAMPIN vorgenommen, die einen Phenylrest durch eine Methylgruppe substituierten.^[52] Dazu stellten sie im ersten Schritt das cyclopentadienylsubstituierte Phosphin $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_5$ durch Umsetzung von Thalliumcyclopentadienid und Diphenylchlorphosphin her. Im zweiten Schritt wurde mit Methyljodid quaternisiert und anschließend mit *n*Butyllithium zum Ylid dehydrohalogeniert. Diese Syntheseroute wurde von BROWNIE *et al.* aufgegriffen und optimiert.^[38b] Es wurde festgestellt, dass die Verbindung aufgrund

^b Zuvor wurde mit $\text{Ph}_3\text{PC}_{13}\text{H}_8$ von HORNER und LINGNAU ein fluorenylidensubstituiertes Phosphoran beschrieben welches jedoch nicht als Ligand in Metallkomplexen eingesetzt wurde.^[46]

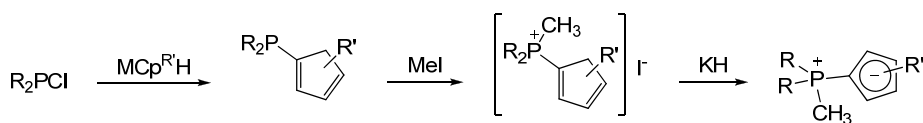
der Stabilisierung der anionischen Partialladung im Cp-Ring ausschließlich als Cyclopentadienylidenphosphoran vorliegt und keine Isomerisierung stattfindet (Schema 31).



Schema 31: Synthese von $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ nach MATHEY und LAMPIN^[52] und BROWNIE et al.^{[38b],c}

Keine der Gruppen konnte jedoch die geringe Ausbeute des Phosphorylids von 20% durch Optimierung der Synthese erhöhen. Aus diesem Grund versuchte HILLESHEIM im Rahmen ihrer Dissertation eine weitere Optimierung vorzunehmen.^[53] Jedoch blieben der Einsatz verschiedener Basen zur Dehydrohalogenierung des Phosphoniumiodids erfolglos. Die Synthese konnte jedoch dahingehend optimiert werden, als dass durch den Einsatz von Natriumcyclopentadienid die Verwendung toxischer Thalliumverbindungen umgangen werden konnte.

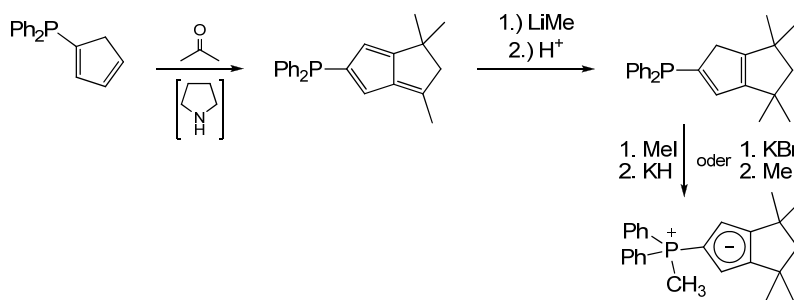
In Analogie zu der beschriebenen Synthese von $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ wurde in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER eine allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoranen mit mindestens einer Methylgruppe am Phosphoratom entwickelt (Schema 32).^[53-54]



Schema 32: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoran-Liganden ($R = \text{Me, Ph}$; $\text{Cp}^{\text{R}'} = \text{C}_5\text{Me}_4, \text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$).^{[53-54],c}

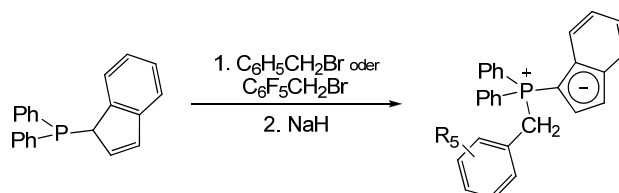
Eine besondere Methode zur Einführung sterischen Anspruchs am Cp-Ring wurde von PETROV et al. entwickelt (Schema 33).^[55] So konnte Diphenylcyclopentadienylphosphin mit Aceton in Anwesenheit von substöchiometrischen Mengen Pyrrolidin unter Kondensation zu einem Fulvenylphosphan umgesetzt werden. Mit Methylolithium wurde zum Tetramethylpentalenyl-Phosphin (Cp^{TM} -Phosphin) umgesetzt. Anschließend wurde entweder erst mit Methyljodid quaternisiert und dann mit Kaliumhydrid dehydrohalogeniert, oder zunächst durch Deprotonierung mit Benzylkalium das Phosphinocyclopentadienid gebildet und dann mit Methyljodid zum Phosphorylid $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ umgesetzt.

^c Aufgrund von 1,5-Wasserstoffumlagerungen werden für cyclopentadienylsubstituierte Phosphine und Phosphoniumhalogenide im Allgemeinen verschiedene Isomere beobachtet. Der Übersichtlichkeit halber wird dies hier vernachlässigt.



Schema 33: Synthese von $H_3C-PPh_2-Cp^{TM}$ nach PETROV *et al.*.^{[55],c}

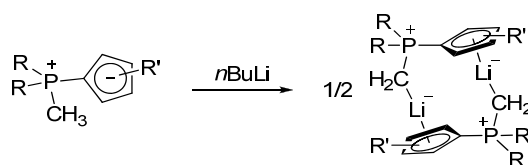
Neben der Methylgruppe am Phosphoratom konnten auch benzylsubstituierte Cyclopentadienylidenphosphorane dargestellt werden. Dies gelang RUFANOV *et al.* durch Umsetzung von Indenylidiphosphin mit Benzylbromid bzw. Pentafluorbenzylbromid und anschließender Dehydrohalogenierung (Schema 34).^[56]



Schema 34: Darstellung benzylsubstituierter Indenylidenphosphorane nach RUFANOV *et al.* ($R = H, F$).^[56]

1.5 Metallierte Cyclopentadienylidenphosphorane

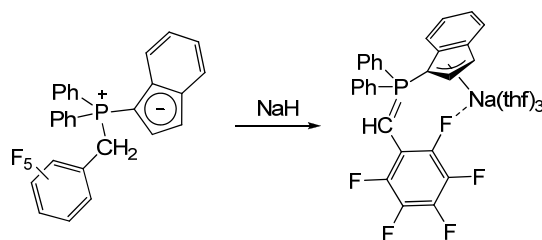
Zur Darstellung von *constrained-geometry*-Komplexen verschiedener Ligandsysteme haben sich Alkalimetall-Verbindungen als geeignete Reagenzien zur Übertragung anionischer Ligandfragmente erwiesen.^[57] LICHTENBERG *et al.* beschrieben die Deprotonierung von CpPC-Liganden mit *n*Butyllithium und untersuchten die Struktur der Lithiumphosphoniumdiylide in Lösung und im Festkörper (Schema 35).^[54b]



Schema 35: Deprotonierung von CpPC-Liganden zu Lithiumphosphoniumdiyliden
($R = Me, Ph$; $Cp^{R'} = C_5Me_4, C_5H_3tBu$).^[54b]

In Lösung beobachteten sie eine starke Abhängigkeit der H_2C-Li -Wechselwirkung von dem gewählten Lösungsmittel. Durch ^{13}C -NMR-Experimente konnte in reinem THF das Vorliegen von slovensgetrennten, in unpolaren Lösungsmitteln die Existenz von Kontaktionenpaaren nachgewiesen werden. Im Festkörper konnte ein verbrückender Koordinationsmodus des Phosphorylid-Liganden beobachtet werden. In dem vorliegenden *head-to-tail*-Strukturmotiv wird das Lithiumkation von dem Cp-Ring eines Liganden und der ylidischen Methylengruppe eines zweiten Liganden koordiniert. Der Cp-Ring wirkt als η^5 -Ligand und besetzt demnach drei Koordinationsstellen, so dass die Koordinationssphäre des Lithiums durch die Methylengruppe vollständig abgesättigt wird und kein weiterer Donorligand beteiligt ist.

Neben diesen Beispielen wurde bislang nur ein weiteres Alkalimetallphosphoniumdiylid eines CpPC-Liganden strukturell charakterisiert.^[56] Die Deprotonierung eines pentafluorphenylsubstituierten CpPC-Ylids (s. o.) mit Natriumhydrid lieferte das Natriumphosphoniumdiylid.



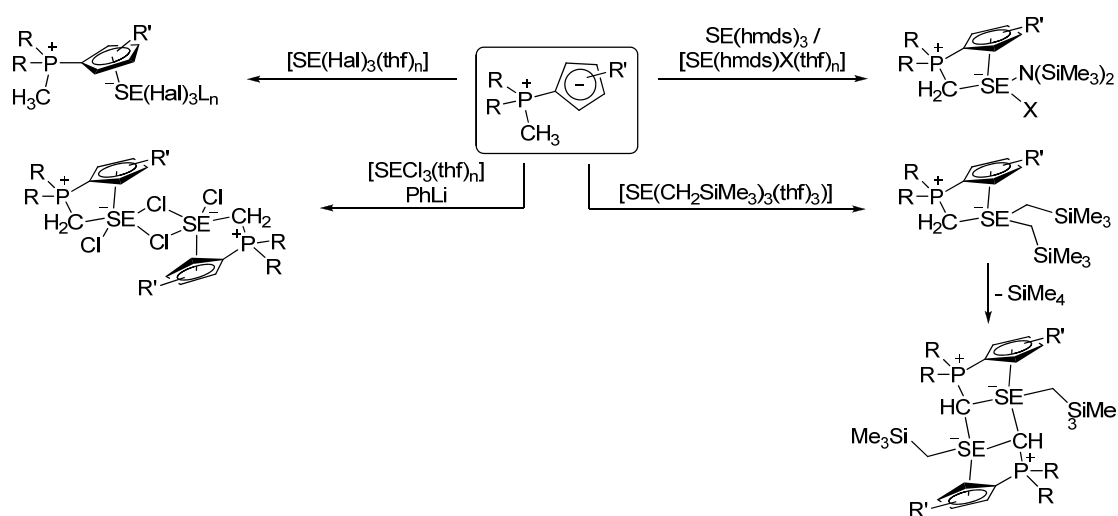
Schema 36: Deprotonierung eines pentafluorbenzylsubstituierten CpPC-Ylid zum Natriumphosphoniumdiylid.^[56]

Anders als in den von LICHTENBERG *et al.* beschriebenen CpPC-Phosphoniumdiyliden koordiniert jedoch nicht das Kohlenstoffatom der PCHR-Gruppe an das Metallatom. Stattdessen ist eine Wechselwirkung des Natriums mit einem Fluoratom des Pentafluorphenylringes zu beobachten.

1.6 Seltenerd- und Übergangsmetallkomplexe von CpPC-Liganden

In vorangegangenen Arbeiten in der Gruppe um SUNDERMEYER wurden zahlreiche CpPC-Komplexe von Seltenerd- und Übergangsmetallen dargestellt und charakterisiert.

HILLESHEIM beschrieb in ihrer Dissertation die Synthese verschiedener CpPC-Seltenerdkomplexe (Schema 37).^[53] Es gelang die Charakterisierung von LEWIS-Säure-Base-Addukten, deren Isolierung aufgrund schneller unselektiver Folgereaktionen schwierig war. Als Folgereaktion wurden Umylidierungsreaktionen vermutet. Dennoch gelang es, eine Einkristallstrukturbestimmung für ein Beispiel dieser Verbindungsklasse anzufertigen, die eine η^5 -Koordination des CpPC-Liganden belegte.

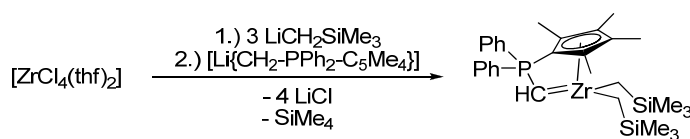


Schema 37: Von HILLESHEIM dargestellte CpPC-Seltenerdmetall-Komplexe (SE = Gruppe III, Lanthanoid; Hal = Cl, Br; X = N(SiMe₃)₂, Br).^[53]

Desweiteren konnten durch Salz-, Amin- und Alkaneliminierungsreaktionen *constrained-geometry*-Komplexe einiger Seltenerdmetalle erhalten werden. Es zeigte sich, dass im Falle der CpPC-Dialkyl-

Komplexe die Basizität der Alkyl-Liganden ausreicht, um den Liganden ein zweites Mal zu deprotonieren und unter erneuter Alkaneliminierung Phosphoniumalkyliden-Komplexe zu bilden. Untersuchungen zur Aktivität der dargestellten Verbindungen in der Polymerisation verschiedener Monomere offenbarten für CpPC-Amido-Komplexe des Lanthans und Neodyms hohe Aktivitäten in der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton. Dimere Phosphoniumalkyliden-Komplexe der Seltenerdmetalle zeigten vielversprechende Aktivitäten in der Polymerisation von Isopren.^[53]

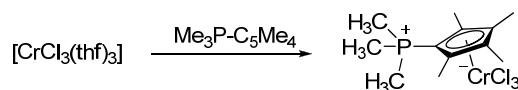
LICHTENBERG erarbeitete eine Syntheseroute zur Darstellung von CpPC-Dialkyl-Komplexen des Zirconiums, in dem ein dianionischer CpPC-Ligand chelatartig an das Zirconiumatom koordiniert.^[54a] Die Syntheseroute kombiniert die Salz- und Alkaneliminierung miteinander, indem ein Lithiumphosphoniumdiylid mit *in situ* generiertem $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}]$ umgesetzt wird (Schema 38).



Schema 38: Von LICHTENBERG dargestellter CpPC-Phosphoniumalkyliden-Komplex des Zirconium.^[54a]

Es gelang außerdem die kristallographische Charakterisierung eines LEWIS-Säure-Base-Addukts des Zirconiums. Eine Reproduktion der Verbindung und vollständige Charakterisierung waren jedoch nicht erfolgreich.

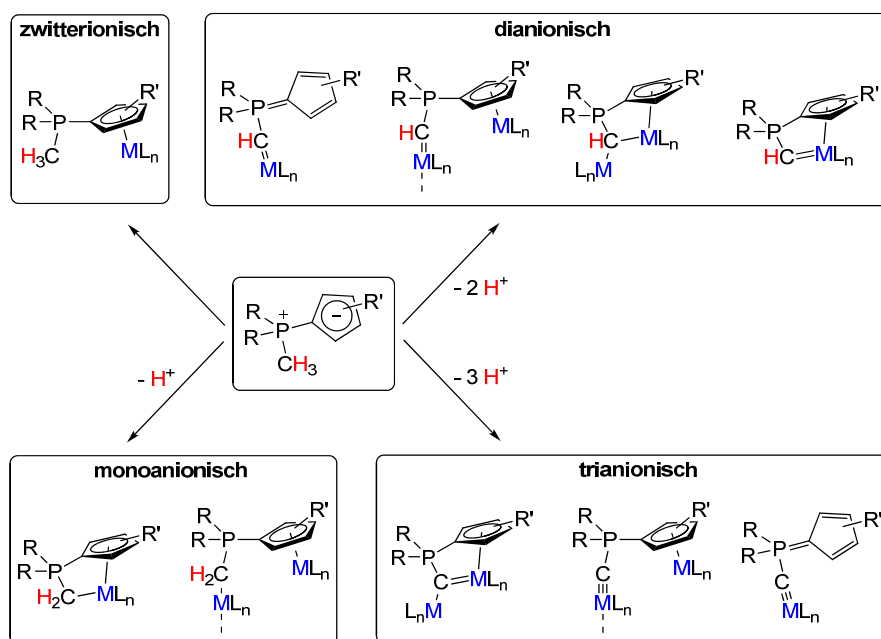
NEUWALD konnte zeigen, dass das Phosphorylid $\text{Me}_3\text{P-C}_5\text{Me}_4$ in der Lage ist, drei Äquivalente THF aus dem Solvensaddukt $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ zu verdrängen und ein LEWIS-Säure-Base-Addukt zu bilden.^[58] Die Struktur konnte mittels Einkristallstrukturbestimmung untersucht werden und zeigte eine *three-legged piano-stool* Geometrie des Komplexes, in der der Cp-Ring des zwitterionischen CpPC-Liganden in einer η^5 -Koordination an das Chromatom bindet (Schema 39).



Schema 39: Synthese eines Chrom(III)-LEWIS-Säure-Base-Addukts nach NEUWALD.^[58]

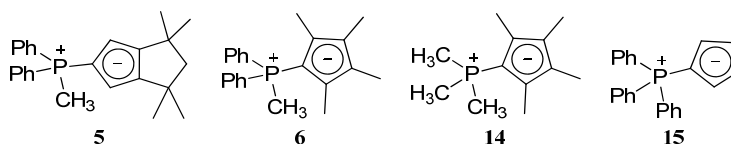
2 Aufgabenstellung

Die Fülle an beschriebenen Phosphorylid-Metall-Komplexen brachte eine Vielzahl verschiedener Koordinationsmodi zu Tage. Als zwitterionische Liganden fanden Cyclopentadienylidenphosphorane (CpPC) Anwendung in der Koordinationschemie der frühen Übergangsmetalle. Mit den phosphonium-verbrückten *Ansa*-Metallocen-Komplexen von BRINTZINGER und anderen wurde das Ligandenspektrum um monoanionische Liganden erweitert. Durch die Einführung einer Methylgruppe mit drei potentiell aciden Protonen am Phosphoratom wurde die Möglichkeit geschaffen, mit geeigneten Metallvorläufern das Phosphorylid sukzessiv zu deprotonieren und damit neuartige Koordinationsmodi zu ermöglichen.



Schema 40: Denkbare Koordinationsmodi in CpPC-Metallkomplexen.

Im Rahmen dieses Teils der vorliegenden Arbeit sollte zum Einen das Spektrum an CpPC-Liganden durch Variation der phosphorgebundenen Reste und des Cyclopentadienylfragments erweitert werden, zum Anderen sollten die etablierten und neuen CpPC-Liganden mit geeigneten Metallvorläufern der 4. Gruppe, des Vanadiums und des Chroms umgesetzt werden. Die Koordination der CpPC-Liganden sollte anhand der dargestellten Komplexverbindungen auf den Zusammenhang zwischen Substitutionsmuster des Liganden und dem Metall hin untersucht werden, um Aussagen über die Reaktivität der Verbindungen und ihrer potentiellen Anwendung in katalytischen Prozessen machen zu können.



Schema 41: Im Arbeitskreis SUNDERMEYER entwickelte und in dieser Arbeit verwendete CpPC-Liganden.

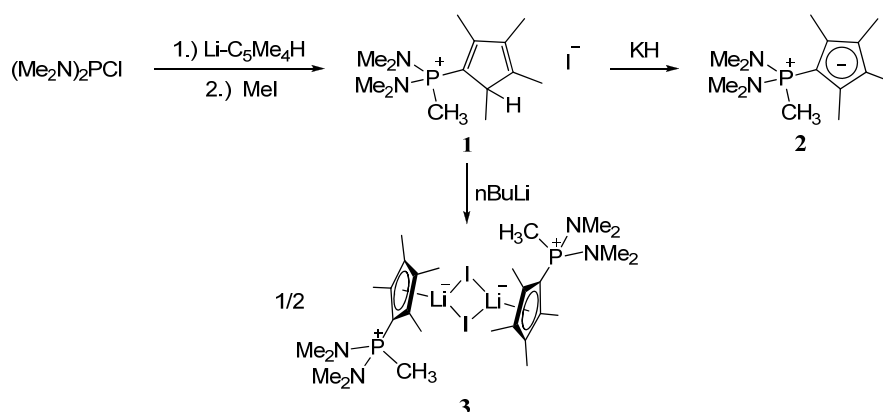
3 Diskussion eigener Ergebnisse

3.1 Synthese neuer Cyclopentadienylidenphosphorane und ihrer Vorstufen

Um das vorhandene Ligandenset zu erweitern wurde angestrebt, das Ligandenrückgrat bezüglich sterischer und elektronischer Eigenschaften zu modifizieren. Dabei bestand die Aufgabe zum Einen darin, verschiedene Substituenten am Brückenatom einzuführen, zum Anderen darin, die Protonen der phosphorgebundenen Methylgruppe durch Phenyl- oder Trimethylsilylgruppen zu substituieren.

3.1.1 Darstellung neuer methylsubstituierter CpPC-Liganden

Die Einführung von Dimethylaminogruppen in phosphorverbrückte Cyclopentadienyliden-aminophosphoran-Liganden (CpPN^{R}) wurde schon von ELFFERDING beschrieben.^[59] Analog zu der beschriebenen Vorschrift wurde $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}^{\text{d}}$ mit $\text{Li-C}_5\text{Me}_4\text{H}$ zu dem Cyclopentadienylphosphan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{H}$ umgesetzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen LiCl wurde mit MeI zum Phosphoniumiodid **1** umgesetzt (Schema 42), welches laut NMR-spektroskopischer Untersuchungen nur in Form des Cyclopenta-1,3-dienyl-Isomers vorliegt. Anders als bei dem Phosphoniumhalogenid $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H-I}$ (**6+HI**) wird keine Isomerisierung durch [1,5]-prototrope bzw. [1,5]-phosphotrope Umlagerungen beobachtet.^[53, 54b]



Schema 42: Darstellung von **1** und Dehydrohalogenierung zu **2** bzw. Deprotonierung zu **3**.

1 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine chemische Verschiebung von 52.8 ppm (in CDCl_3), was eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem analogen Isomer des bekannten Phosphoniumiodid **6+HI** (8.7 ppm in CDCl_3) bedeutet.^[53, 54b] Diese lässt sich mit den verschiedenen elektronischen Eigenschaften der phosphorgebundenen Substituenten erklären (vgl. $\delta_{\text{P}}((\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}) = 160.0 \text{ ppm}$ vs. $\delta_{\text{P}}(\text{Ph}_2\text{PCl}) = 81.5 \text{ ppm}$).^[61] Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich im aliphatischen Bereich vier Singulets mit einem Integral von je drei Protonen, die den unterschiedlichen Methylgruppen am Cp-Ring zugeordnet werden können und ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 2.36 ppm und einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 12.8 Hz, welches die Resonanz der phosphorgebundenen Methylgruppe darstellt. Für die Kohlenstoffatome, welche direkt an das Phosphoratom gebunden sind,

^d $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ ist aus der Kommutierung von PCl_3 und $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ im Verhältnis von 1:2 zugänglich.^[60]

werden im ^{13}C -NMR-Spektrum erwartungsgemäß Dubletts beobachtet ($\delta_{\text{C}}(\text{PCH}_3) = 13.6 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{CP}} = 87.8 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{C}}(1\text{-Cp}) = 118.6 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{CP}} = 138.3 \text{ Hz}$). Die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten zeigen dabei vergleichbare Größenordnungen wie sie für ähnliche sp^2 - bzw. sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffsubstituenten in Phosphoniumsalzen gefunden wurden.^[62] Für die NMe_2 -Gruppen werden zwei Dubletts bei 2.83 und 2.88 ppm mit $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von 10.6 bzw. 10.3 Hz beobachtet.

1 lässt sich sowohl mit Kaliumhydrid als auch mit $n\text{BuLi}$ selektiv zum Phosphorylid **2** deprotonieren. Die Deprotonierung mit KH erfolgte in THF bei Raumtemperatur in Anlehnung an zuvor beschriebene Synthesevorschriften.^[53, 54b] Nach Abfiltrieren des Nebenproduktes KI und vollständiger Entfernung des Lösungsmittels wurde **2** in 73%iger Ausbeute (ausgehend von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$) analysenrein erhalten.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Singulett bei 52.6 ppm (in C_6D_6) beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass **2** C_s -Symmetrie besitzt, da sowohl für die Methylgruppen in 2,5- ($\delta_{\text{H}} = 2.36 \text{ ppm}$) und 3,4-Position ($\delta_{\text{H}} = 2.47 \text{ ppm}$) des Cp-Ringes als auch für beide NMe_2 -Gruppen am Phosphoratom ($\delta_{\text{H}} = 2.12 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{HP}} = 9.6 \text{ Hz}$) jeweils nur ein Signal mit einem Integral von sechs bzw. zwölf beobachtet wird. Das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Ringes ist im Vergleich zum Phosphoniumiodid **1** hochfeldverschoben und besitzt eine etwas höhere $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante ($\delta_{\text{C}}(1\text{-Cp}) = 76.7 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{CP}} = 147.3 \text{ Hz}$). Dies lässt auf einen gewissen Doppelbindungsanteil in der P- $\text{C}_{1\text{-Cp}}$ -Bindung schließen. Die phosphorgebundene Methylgruppe wird als Dublett mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 12.8 Hz bei 1.25 ppm beobachtet. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Lösungsmittel ist die Hochfeldverschiebung gegenüber **1** ($\delta(\text{PCH}_3) = 2.12 \text{ ppm}$ in CDCl_3) deutlich und belegt eine Veränderung der positiven Partialladung am Phosphoratom.

Aus einer gesättigten Lösung in Diethylether und Toluol im Verhältnis 5:1 konnte bei -30°C eine Probe von **2** in einkristalliner Form isoliert und einer röntgenkristallographischen Untersuchung unterzogen werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pbcn* mit acht identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **2** ist in *Abbildung 1* dargestellt.

Die P1-C1-Bindungslänge ist mit $1.772(2) \text{ \AA}$ gegenüber dem von BROWNIE *et al.* beschriebenen Phosphorylid $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ ($d = 1.728(2) \text{ \AA}$)^[38b] und dem RAMIREZ-Ylid ($d = 1.718 \text{ \AA}$)^[63] deutlich verlängert. Die Stabilisierung der zwitterionischen Grenzform tritt beim Vergleich mit dem nicht-resonanz-stabilisierten Ylid $\text{H}_2\text{C-P}(\text{NMe}_2)_3$ ($d = 1.655(6) \text{ \AA}$)^[64] deutlicher zu Tage.

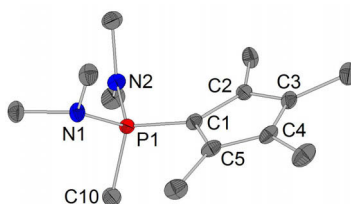


Abbildung 1: Struktur von **2** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: P1-C1, 1.772(2), P1-C10, 1.792(2); P1-N1, 1.653(2); P1-N2, 1.641(2); C1-C2, 1.438(3), C1-C5, 1.440(3); C2-C3, 1.392(3); C3-C4, 1.427(3); C4-C5, 1.387(3); C1-P1-C10, 112.4(1); C1-P1-N1, 109.2(1); C1-P1-N2, 114.6(1); C10-P1-N1, 106.5(1); C10-P1-N2, 105.9(1); N1-P1-N2, 107.9(1).

Die positive Partialladung am Phosphoratom wird durch etwas kürzere P-N-Bindungen von 1.641(2) bzw. 1.653(2) Å stabilisiert (vgl. $d(\text{P-N}) = 1.666(4) - 1.698(4)$ Å in $\text{H}_2\text{C-P}(\text{NMe}_2)_3$). Innerhalb des Cp-Ringes kann anhand unterschiedlicher $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}$ -Abstände zwischen Einfach- und Doppelbindungen differenziert werden. Die Konfiguration um das Phosphoratom kann mit Winkeln von $105.9(1)^\circ$ bis $114.6(1)^\circ$ als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden.

Erfolgte die Dehydrohalogenierung von **1** mit $n\text{BuLi}$ in THF bei 0°C zeigte sich ebenfalls eine selektive Umsetzung. Aufgrund der guten Löslichkeit des Produkts in THF wurde das Lösungsmittel der Reaktion weitgehend entfernt und mit einem 10fachen Volumen an Toluol aufgefüllt. Auf diese Weise konnte das LEWIS-Säure-Base-Addukt **3** bei -30°C auskristallisiert werden. Im Vergleich zum freien Phosphorylid **2** ist die Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen jedoch deutlich geringer. Zur Verbesserung der Löslichkeit wurden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in einem Lösungsmittelgemisch aus C_6D_6 und THF-d_8 durchgeführt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird erwartungsgemäß ein Singulett bei 52.9 ppm beobachtet, welches sich damit in einem vergleichbaren Bereich wie **2** befindet.[°] Ebenso zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **3** mit denen von **2** vergleichbare Charakteristika. Durch ^7Li -NMR-Spektroskopie kann jedoch einwandfrei das Vorhandensein von Lithium-Ionen in der Probe nachgewiesen werden ($\delta_{\text{Li}} = 0.21$ ppm). Die Elementaranalyse bestätigte ebenfalls, dass es sich nicht um das reine Phosphorylid **2** handelt. Letzte Gewissheit erbrachte eine röntgenkristallographische Analyse an Einkristallen, die aus einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und THF im Verhältnis 10:1 bei -30°C erhalten werden konnten.

3 kristallisiert als inversionssymmetrisches Dimer in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei dimeren Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung liegt in ihrer zwitterionischen Form vor und besitzt formal einen π -basischen, monoanionischen Cp-Ring, der das Nebenprodukt der Deprotonierung (LiI) koordiniert. Die Molekülstruktur einer dimeren Einheit ist in Abbildung 2 dargestellt.

[°] $\delta_{\text{P}}(\mathbf{2}) = 52.0$ ppm in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1.

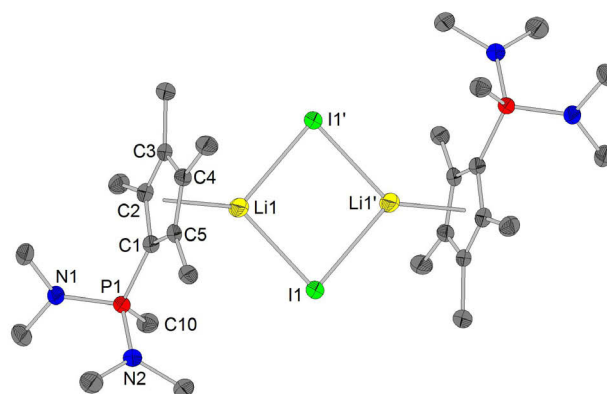
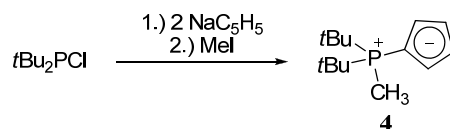


Abbildung 2: Struktur von **3** im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Li1-Cpⁱ, 1.997(5); Li1-I1, 2.776(5); Li1-I1', 2.937(5); P1-C1, 1.739(3); P1-C10, 1.803(3); P1-N1, 1.631(2); P1-N2, 1.640(2); C1-C2, 1.446(2), C1-C5, 1.440(4); C2-C3, 1.394(4); C3-C4, 1.428(4); C4-C5, 1.398(4); I1-Li1-I1', 93.9(1); Li1-I1-Li1', 86.2(1); C1-P1-C10, 111.7(1); C1-P1-N1, 108.6(1); C1-P1-N2, 114.4(1); C10-P1-N1, 107.0(1); C10-P1-N2, 106.0(1); N1-P1-N2, 108.8(1).

Die P1-C1-Bindung in **3** ist mit einer Länge von 1.739(3) Å deutlich länger als in nicht-resonanz-stabilisierten Yliden wie z. B. H₂C-P(NMe₂)₃ (d = 1.655(6) Å),^[64] jedoch nur marginal länger als in H₄C₅-PPh₃ (d = 1.718(2) Å).^[63] Erstaunlich ist der kürzere Bindungsabstand im Vergleich zum Phosphorylid **2**. Durch die Koordination des formal monoanionischen Cp-Fragments an das LEWIS-saure Lithium-Kation sollte die P^{δ+}-Cp^{δ-}-Ladungsseparation ausgeprägter sein. Die Bindungslängenvarianz innerhalb des Cp-Ringes ist mit Bindungslängen von 1.394(4) bis 1.446(2) Å ebenso stark ausgeprägt wie in **2**. Für alternierende Doppel- und Einfachbindungen, wie sie z. B. in C₅H₅-P(NMe₂)₂ vorliegen, werden Werte von 1.338(5) bis 1.522(4) Å beobachtet.^[65] Der formal negativ geladene Cp-Ring koordiniert in η⁵-weise an das Lithiumatom. Die Bindung zwischen dem Lithiumatom und dem Centroid des Cp-Ringes (Cpⁱ) ist mit einer Länge von 1.997(5) Å ähnlich stark wie in der kolumnaren Struktur von Li-C₅H₅ (d = 1.969 Å),^[66] was für die starke LEWIS-Basizität der Verbindung spricht. Das perfekt planare Viereck, welches von Li1, I1, Li1' und I1' aufgespannt wird, besitzt nicht symmetrische Li-I-Abstände (2.937(5) vs. 2.776(5) Å). Ähnliche Abstände wurden bereits für das dimere 2,6-Dimethylpyridin Addukt des LiI gefunden.^[67]

Neben der Einführung elektronenziehender Dimethylaminogruppen wurde versucht, elektronenreiche, sterisch anspruchsvolle Reste am verbrückenden Phosphoratom anzubinden. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs von *tert*-Butylgruppen ist schon die Darstellung von *t*Bu₃P nicht trivial. Während sowohl *t*BuPCl₂ als auch *t*Bu₂PCl über GRIGNARD-Reaktionen zugänglich sind,^[68] bedarf es der Einführung des dritten Restes des stärkeren Nukleophils *t*BuLi oder der Zugabe katalytischer Mengen an CuI/LiBr zu der GRIGNARD-Reaktion.^[69] Ebenso schwierig gestaltet sich die Einführung eines Cyclopentadienylbausteins. Das entsprechende Phosphan *t*Bu₂PC₅H₅ ist zwar bekannt, konnte jedoch entweder nur in geringen Ausbeuten oder aber lediglich als Lithiumphosphinocyclopentadienid isoliert werden.^[70] Eine Ursache für die geringe Ausbeute mag die vergleichsweise hohe Acidität des Phosphans sein. Zur Vermeidung von Deprotonierungsreaktionen gaben die Autoren eine Lösung von NaC₅H₅ langsam bei tiefen Temperaturen (T = -78 °C) zu einer Lösung von *t*Bu₂PCl. Bei höheren

Temperaturen verläuft die Deprotonierung von $t\text{Bu}_2\text{PC}_5\text{H}_5$ durch NaC_5H_5 hinreichend schnell um als Konkurrenz zur nukleophilen Substitution des Cl^- durch C_5H_5^- zu wirken. HOSHI *et al.* beschrieben die Synthese des BH_3 -geschützten Phosphans durch Umsetzung von LiC_5H_5 mit $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ unter Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) und anschließender Zugabe von $[\text{BH}_3(\text{thf})]$.^[71] Um die Verwendung des kanzerogenen HMPTA zu umgehen und dem Problem der erhöhten Acidität entgegenzuwirken wurde in eigenen Untersuchungen auf eine Isolierung des Phosphans verzichtet. Durch Umsetzung von zwei Äquivalenten NaC_5H_5 mit $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ wurde sowohl die Nukleophilie als auch die Basizität des Cyclopentadienid-Anions ausgenutzt um selektiv das deprotonierte Phosphinocyclopentadienid zu erhalten. Die Quaternisierung eines Phosphinocyclopentadienid-Anions mit MeI unter gleichzeitiger Metallhalogenid-Eliminierung wurde bereits zur Darstellung des Phosphorylids **5^f** beschrieben.^[55] Das Phosphorylid **4** konnte so nach Abtrennung von Pentan-unlöslichen Salzen durch Heißeextraktion ebenfalls in mäßiger Ausbeute von 48% erhalten werden (Schema 43).



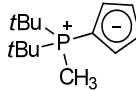
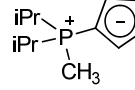
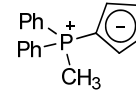
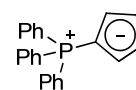
Schema 43: Darstellung des Phosphorylids **4**.

Das Phosphorylid **4** konnte durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie einwandfrei identifiziert werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt **4** eine Resonanz bei 30.7 ppm (in C_6D_6). Das ^1H -NMR-Spektrum lässt C_s -Symmetrie erkennen, da wie für **2** nur zwei Signale für die Protonen des Cp-Ringes ($\delta_{\text{H}} = 6.54\text{--}6.55$, $7.01\text{--}7.04$ ppm) und nur ein Dublett für die *tert*-Butylgruppen ($\delta_{\text{H}} = 0.86$ ppm, $^3J_{\text{HP}} = 14.2$ Hz) beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden aufgrund der Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung für alle Kohlenstoffatome Dubletts beobachtet. Die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten der Methyl- ($^1J_{\text{CP}} = 55.9$ Hz) und der *tert*-Butylgruppen ($^1J_{\text{CP}} = 45.7$ Hz) befinden sich in der gleichen Größenordnung wie sie für phosphorgebundene Alkylgruppen, z. B. für $\text{Me}_3\text{P-CH}_2$ ($^1J_{\text{CP}}(\text{PCH}_3) = 56.0$ Hz), gefunden wurden.^[72] Im Vergleich zu **2** sind die Werte der $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten jedoch erheblich geringer, was am deutlichsten beim Vergleich der Werte für das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Ringes ($^1J_{\text{CP}} = 98.0$ Hz für **4** vs. 147.3 Hz für **2**) zutage tritt. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Substituenten am Phosphoratom zurückführen. So bewirkt die Einführung von Me_2N -Gruppen eine Erhöhung der $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten.^g Der Vergleich von cyclopentadienylidensubstituierten Phosphoryliden lässt jedoch den Trend erkennen, dass elektronenreiche Substituenten am Phosphoratom eine Erniedrigung der $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes bewirken (vgl. Tabelle I). Der Grund dafür ist in der besseren Stabilisierung der positiven Partialladung am Phosphor und damit einem höheren zwitterionischen Charakter der $\text{P-C}_{1\text{-Cp}}$ -Bindung zu finden.

^f **5** = $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$

^g vgl. $^1J_{\text{CP}}(\text{PCH}_2) = 90.5$ Hz für $\text{Me}_3\text{P-CH}_2$ ^[72] vs. $^1J_{\text{CP}}(\text{PCH}_2) = 112.9$ Hz für $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P-CH}_2$.^[73]

Tabelle 1: Vergleich spektroskopischer Daten von cyclopentadienylidensubstituierten Phosphoryliden.

	 4 ^a	 b[74]	 c[38b]	 [75]
$\delta_c(1\text{-Cp})$ /ppm	76.5	74.0	79.2	78.3
$(^1J_{CP})$ /Hz	(98.0)	(104.2)	(114.2)	(131.1)
$\delta_c(\text{PCH}_3)$	1.4	0.6	12.6	-
$(^1J_{CP})$ /Hz	(55.9)	(56.9)	(63.3)	-

^a125.8 MHz, C₆D₆; ^b100 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 4:1; ^c125 MHz, CDCl₃.

Aus einer heißgesättigten Lösung in Toluol und Hexan im Verhältnis 1:1 gelang es durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur Einkristalle von **4** zu erhalten, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. **4** kristallisiert mit vier identischen Formeleinheiten in der Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur ist in *Abbildung 3* dargestellt.

Die Konfiguration am Phosphoratom lässt sich als leicht verzerrter Tetraeder mit C-P-C-Bindungswinkeln von 105.1(1)° bis 114.0(1)° beschreiben. Die P1-C1-Bindungslänge (1.742(3) Å) lässt auf geringen Doppelbindungscharakter schließen. Sie ist gegenüber der in dem von BROWNIE *et al.* beschriebenen Phosphorylid H₃C-PPh₂-C₅H₄ ($d = 1.728(2)$ Å)^[38b] ein wenig und gegenüber der in dem RAMIREZ-Ylid ($d = 1.718$ Å)^[63] deutlich verlängert, was sich mit den spektroskopischen Beobachtungen deckt und auf die bessere Stabilisierung der positiven Partialladung am Phosphoratom durch die elektronenreichen *tert*-Butylgruppen zurückgeführt werden kann. Die P1-C6-Bindung kann mit einer Länge von 1.812(3) Å eindeutig als Einfachbindung identifiziert werden. **4** zeigt eine ähnliche Bindungslängenvarianz im Cp-Ring wie das Phosphorylid H₃C-PPh₂-C₅H₄.

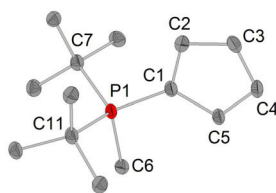
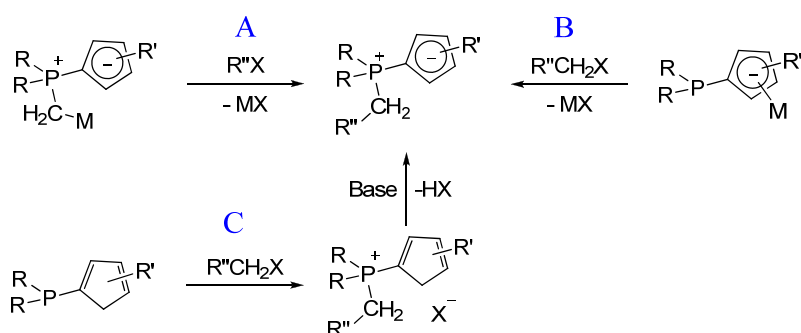


Abbildung 3: Struktur von 4 im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: P1-C1, 1.742(3); P1-C6, 1.812(3); P1-C7, 1.860(3); P1-C11, 1.865(3); C1-C2, 1.424(4); C1-C5, 1.424(4); C2-C3, 1.381(4); C3-C4, 1.409(4); C4-C5, 1.392(4); C1-P1-C6, 108.5(1), C1-P1-C7, 112.3(1); C1-P1-C11, 110.3(1); C6-P1-C7, 105.1(1); C6-P1-C11, 106.3(1); C7-P1-C11, 114.0(1).

3.1.2 Darstellung trimethylsilylmethyl- und benzylsubstituierter Phosphorylide

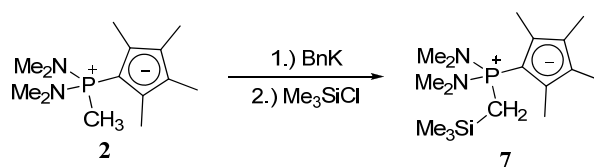
Neben der Modifizierung der Substituenten am Brückenatom oder dem sterischen Anspruch am Cp-Ring bietet die Anbindung verschiedener Reste an das phosphorgebundene Kohlenstoffatom der Methylgruppe Variationsmöglichkeiten. So kann durch Einführung von sterisch anspruchsvollen oder elektronenreichen- bzw. -armen Resten die Reaktivität von Phosphorylid-Komplexen verschiedener Metalle beeinflusst und den Ansprüchen gerecht angepasst werden.

Zur Einführung von unterschiedlichen Resten anstelle der Methylgruppen der bisher vorgestellten Liganden wurden drei verschiedene Vorgehensweisen untersucht: Zum Einen die Modifizierung vorhandener Liganden. Dazu sollte der Ligand zunächst deprotoniert und dann mit einem Elektrophil zur Reaktion gebracht werden (vgl. **A** in *Schema 44*). Als zweite Möglichkeit wurde die Umsetzung eines Phosphinocyclopentadienids mit einem Elektrophil, wie sie zur Darstellung des Phosphorylids **4** erfolgreich war, in Betracht gezogen (**B**). Als dritte Methode schien die etablierte zweistufige Synthese durch Umsetzung eines Phosphans mit einem Elektrophil und anschließender Dehydrohalogenierung des Phosphoniumhalogenids erfolgsversprechend zu sein (**C**).



Schema 44: Untersuchte Reaktionspfade zur Synthese trimethylsilylmethyl- und benzylsubstituierter Phosphorylide.

Die Modifizierung vorhandener Liganden ist an wenige Voraussetzungen geknüpft. Die Beschaffenheit der metallierten Spezies sollte bekannt sein, um die Reaktivität einschätzen zu können. Die Festkörperstrukturen mehrerer Lithiumphosphoniumdiylide wurden erst kürzlich von LICHTENBERG und HILLESHEIM beschrieben und ihr Verhalten in Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.^[53, 54b] So bilden sich zumindest im Festkörper dimere Einheiten mit einer sogenannten *head-to-tail* Struktur. In Lösung variiert die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation je nach Polarität des Lösungsmittels vom Kontakt- bis hin zum solvensgetrenntem Ionenpaar. Dieser Wechselwirkungsunterschied sollte signifikanten Einfluss auf die Reaktivität haben. Diesen Überlegungen folgend wurde das Phosphorylid **2** zunächst mit Benzylkalium (BnK) deprotoniert und anschließend bei -30 °C mit Me₃SiCl umgesetzt (*Schema 45*). In einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und THF im Verhältnis von 5:1 verlief die Reaktion selektiv unter Einführung des Silylrestes an die Methylengruppe. Ein nukleophiler Angriff des Cp-Ringes wurde nicht beobachtet, was sich mit der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen am Ring erklären lässt.



Schema 45: Synthese von **7** durch Modifizierung von **2**.

Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt die Verbindung **7** eine Resonanz bei 52.5 ppm (in C₆D₆). Die durch ¹H-NMR-Spektroskopie belegte C_s-Symmetrie gibt deutliche Hinweise auf die Einführung der

Silylgruppe an der Methylengruppe am Phosphoratom. Die Methylgruppen am Silizium zeigen ein hochfeldverschobenes Singulett bei -0.10 ppm. Die Methylengruppe ist im Vergleich zu **2** ebenfalls hochfeldverschoben und besitzt eine chemische Verschiebung von 1.15 ppm ($^2J_{HP} = 18.4$ Hz). Für die Methylgruppen am Cp-Ring wird wie erwartet lediglich je ein Singulett für die 2-/5- bzw. 3-/4-Position beobachtet. Die $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstanten lassen auf eine P-C-Einfachbindung zum CH_2SiMe_3 -Rest ($^1J_{CP} = 79.6$ Hz) und einen signifikanten Doppelbindungscharakter zum Cp-Ring schließen.

Der letzte Beweis für den aufgrund von spektroskopischen Daten vermuteten strukturellen Aufbau von **7** konnte durch eine Einkristallstrukturanalyse erbracht werden. Aus einer gesättigten Lösung in Hexan konnten bei -30 °C geeignete Einkristalle erhalten werden. **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in *Abbildung 4* dargestellt.

Die Konfiguration des Phosphoratoms lässt sich mit Bindungswinkeln von 104.6(1) bis 115.0(1)° als verzerrter Tetraeder bezeichnen. Die P-N-Bindungslängen zu den Dimethylaminogruppen zeigen sehr gute Übereinstimmung sowohl mit dem Phosphoniumiodid **1** als auch mit $\text{H}_2\text{C-P}(\text{NMe}_2)_3$.^[64] Im Vergleich zum Phosphorylid **2** ist die P1-C1-Bindung deutlich verkürzt (1.720(2) vs. 1.772(3) Å). Dies lässt auf einen höheren Doppelbindungscharakter und damit auf einen weniger ausgeprägten zwitterionischen Charakter schließen, der sich ebenfalls in einer höheren Bindungslängenvarianz im Cp-Ring manifestiert. Die Einführung des Trimethylsilylrestes hat darauf nur marginalen Einfluss, was an der nur kaum veränderten Bindungslänge P1-C10 (1.800(2) Å) im Vergleich zu **2** erkennbar ist. Ähnliche Bindungslängen wurden schon für trimethylsilylmethylensubstituierte Iminophosphorane und Phosphansulfide beobachtet.^h

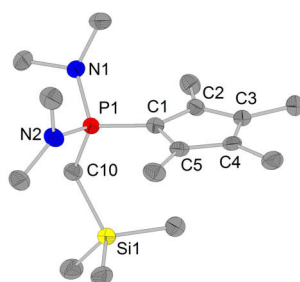


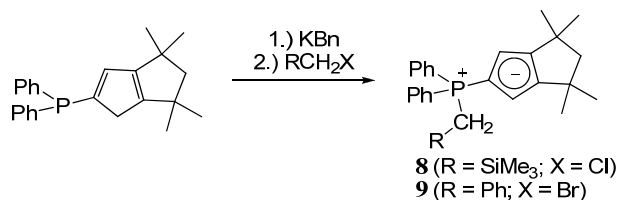
Abbildung 4: Struktur von 7 im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: P1-C1, 1.720(2); P1-C10, 1.800(2); P1-N1, 1.663(1); P1-N2, 1.649(2); Si1-C10, 1.904(2); C1-C2, 1.444(2); C1-C5, 1.445(2); C2-C3, 1.388(2); C3-C4, 1.424(2); C4-C5, 1.387(2); C1-P1-C10, 115.0(1); C1-P1-N1, 108.5(1); C1-P1-N2, 112.7(1); C10-P1-N1, 104.6(1); C10-P1-N2, 106.3(1); N1-P1-N2, 109.4(1); P1-C10-Si1, 121.5 (1).

Trotz des sterischen Anspruchs des Cp-Fragments und der Trimethylsilylgruppe ist der Torsionswinkel Si1-C10-P1-C1 wider Erwarten relativ gering (34.1(1)°), was mit der Anwesenheit der NMe_2 -Gruppen erklärt werden kann. Der Winkel Si1-C10-P1 ist gegenüber dem idealen

^h vgl. $d(\text{P-CH}_2\text{SiMe}_3) = 1.803(2)$ Å in $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-PPh}_2\text{-NSiMe}_3$,^[76] $d(\text{P-CH}_2\text{SiMe}_3) = 1.795(3)$ Å in $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-PPh}_2\text{-S}$.^[77]

Tetraederwinkel mit $121.5(1)^\circ$ stark aufgeweitet. Dies wurde zuvor schon bei Me_3SiCH_2 -substituierten P(V)-Verbindungen beobachtet.^[76-77]

Zur Modifizierung des von PETROV *et al.* beschriebenen Phosphorylids **5** wurde Reaktionspfad **B** untersucht.^[55] Auf diese Weise sollte ein Trimethylsilylmethyl- bzw. ein Benzyl-Rest in $\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}}$ eingeführt werden.



Schema 46: Darstellung von **8** und **9** durch Modifizierung des Phosphin $\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}}$.

Zunächst wurde das Phosphan $\text{Ph}_2\text{PCp}^{\text{TM}}$ in Anlehnung an die bereits für die Einführung einer Methylgruppe beschriebene Vorschrift *in situ* mit BnK deprotoniert.^[55] Daraufhin wurde das Elektrophil $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ bzw. BnBr langsam zugetropft. Nach Abfiltrieren des Kaliumchlorids bzw. -bromids, konnten die Phosphorylide **8** und **9** rein isoliert werden.

Gegenüber dem bekannten **5** ($\delta_{\text{P}} = 4.2$ ppm, C_6D_6)^[55] erscheinen die Resonanzen in den ^{31}P -NMR-Spektren der beiden neuen Phosphorylide nur wenig tieffeldverschoben ($\delta_{\text{P}}(\mathbf{8}) = 6.8$ ppm; $\delta_{\text{P}}(\mathbf{9}) = 8.8$ ppm). In den ^1H -NMR-Spektren beider Verbindungen bleiben die Protonensignale der Cyclopentadienyleinheit nahezu unverändert gegenüber dem methylsubstituierten **5** (vgl. $\delta_{\text{H}}(\mathbf{5} / \mathbf{8} / \mathbf{9}) = 1.72 / 1.71 / 1.72$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), $6.02 / 6.01 / 6.00$ (C_5H_2) ppm). Für die RCH_2P -protonen werden charakteristische Dubletts beobachtet. Dabei zeigt der Trimethylsilylsubstituent nur marginale Auswirkung auf die chemische Verschiebung des Protonensignals, während der Phenylsubstituent erwartungsgemäß eine deutliche Tieffeldverschiebung bewirkt (vgl. $\delta_{\text{H}}(\mathbf{5} / \mathbf{8} / \mathbf{9}) = 1.56 / 1.54 / 3.52$ ppm). Für **9** wird darüber hinaus ein charakteristisches Multipllett für die Protonen in *ortho*-Position des eingeführten Phenylrestes beobachtet, welches gegenüber den übrigen aromatischen Protonen ins Hochfeld verschoben ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden ebenfalls nur geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylfragments beobachtet. Die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten der phosphorgebundenen Kohlenstoffatome des Cp-Ringes in 1-Position besitzen mit 107.9 und 104.5 Hz Werte im erwarteten Bereich.

Sowohl **8** als auch **9** konnten kristallographisch charakterisiert werden. Dazu gelang es, Proben beider Phosphorylide in einkristalliner Form jeweils aus einer Lösung in Hexan bei Raumtemperatur (**8**) bzw. bei -30°C (**9**) zu erhalten. Die Molekülstrukturen beider Verbindungen sind in *Abbildung 5* dargestellt.

8 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird dabei von zwei unabhängigen Phosphoryliden gebildet, die vergleichbare

Bindungslängen und -winkel aufweisen. **9** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier kristallographisch identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle.

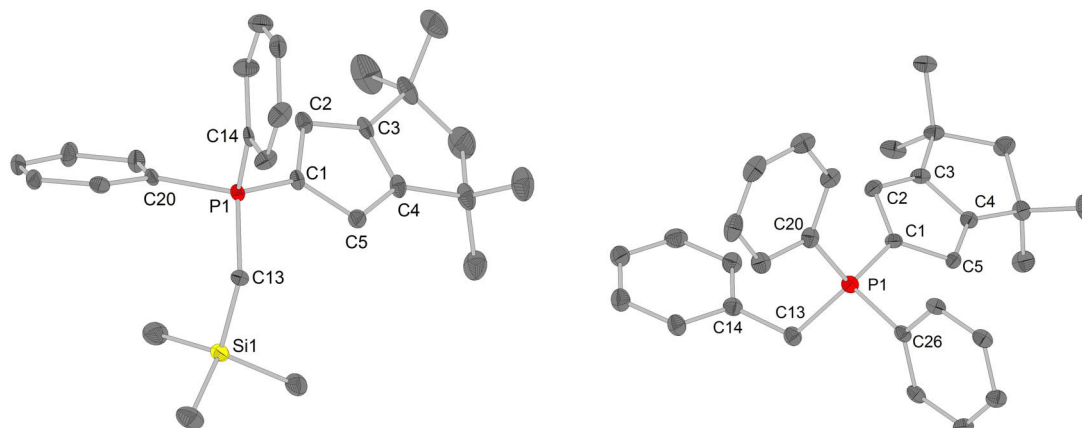


Abbildung 5: Molekülstruktur von **8** (links) und **9** (rechts). Zur besseren Überschaubarkeit wird für **8** nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **8** (Da die Bindungslängen und Winkel im Rahmen der 3σ-Grenze identisch sind werden diese nur für ein Molekül angegeben): P1-C1, 1.728(4); P1-C13, 1.798(4); P1-C14, 1.820(5); P1-C20, 1.809(4); Si1-C13, 1.909(4); C1-C2, 1.427(6); C1-C5, 1.422(6); C2-C3, 1.378(6); C3-C4, 1.396(7); C4-C5, 1.389(6); C1-P1-C13, 111.5(2); C1-P1-C14, 112.5(2); C1-P1-C20, 114.1(2); C13-P1-C14, 107.6(2); C13-P1-C20, 106.7(2); C14-P1-C20, 103.8(2); P1-C13-Si1, 121.5(2). **9**: P1-C1, 1.726(3); P1-C13, 1.827(3); P1-C20, 1.802(3); P1-C26, 1.807(3); C13-C14, 1.518(4); C1-C2, 1.447(3); C1-C5, 1.438(3); C2-C3, 1.383(4); C3-C4, 1.413(4); C4-C5, 1.390(3); C1-P1-C13, 116.1(2); C1-P1-C20, 112.7(1); C1-P1-C26, 107.3(1); C13-P1-C20, 107.5(1); C13-P1-C26, 105.9(1); C20-P1-C26, 106.8(1); P1-C13-C14, 116.8(2).

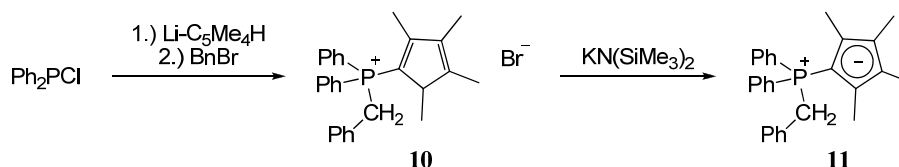
In beiden Verbindungen zeigt das $\text{RCH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ Grundgerüst keine gravierenden Unterschiede zu dem von PETROV kristallographisch charakterisierten **5** ($\text{RCH}_2 = \text{CH}_3$) auf.^[55] Die $\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$ -Einheit zeigt starke Ähnlichkeit zu ebendieser Gruppe in **7**. So beträgt in **8** die Länge der Bindung P1-C13 1.798(4) Å und der Winkel Si1-C13-P1 ist mit 121.5(2)° gegenüber dem idealen Tetraederwinkel stark aufgeweitet.ⁱ Dem gegenüber steht **9**. Der Winkel C14-C13-P1 (116.8(2)°) rangiert zwischen dem Wert des idealen Tetraeders und dem von **8**. Dies ist dem geringeren sterischen Anspruch des Phenylrings gegenüber der Trimethylsilylgruppe geschuldet. Die Bindungen des Phosphoratoms zu dem Trimethylsilylmethyl- (1.798(4) bzw. 1.804(5) Å) bzw. Benzylrest (1.827(3) Å) zeigen Längen, wie sie für bereits beschriebene trimethylsilylmethylsubstituierte Iminophosphorane ($\text{d}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)\text{CH}_2\text{SiMe}_3) = 1.803(2) \text{ Å}$)^[76] oder für das von RUFANOV beschriebene Phosphorylid Ind- $\text{PPh}_2\text{-CH}_2\text{Ph}$ (1.832(4) Å)^[56] gefunden wurden.

Zuletzt wurde mit Reaktionspfad **C** die Anwendbarkeit der etablierten zweistufigen Synthesestrategie auf andere Elektrophile als Methyljodid untersucht. Für die Quaternisierung des indenylsubstituierten Phosphans Ph_2PIndH wurde dies unter Verwendung von BnBr und $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$ bereits von RUFANOV beschrieben.^[56] Ausgehend von Ph_2PCl wurde analog zur Darstellung des Phosphorylids **6** zunächst das Cyclopentadienylphosphan $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{Me}_4\text{H}$ dargestellt (Schema 47). Die Quaternisierung erfolgte analog zur beschriebenen Weise mit Benzylbromid in THF.^[56] Das

ⁱ vgl. **7**: $\text{d}(\text{P-CH}_2\text{SiMe}_3) = 1.800(2) \text{ Å}$, $\angle(\text{Si-C-P}) = 121.5(1)^\circ$.

Phosphoniumbromid **10** ist in THF schwerlöslich und fällt aus diesem als farbloser Feststoff aus. Auf diese Weise konnte **10** in einer sehr guten Ausbeute von 96% erhalten werden.

10 liegt hauptsächlich in Form des unsymmetrischen 1,3-Dienylisomers vor, wie es zuvor für **1** beobachtet wurde. Anzeichen auf andere Isomere wurden an einer sehr frischen Probe beobachtet. Aufgrund der sehr raschen Isomerisierung wurde auf eine Untersuchung dieser Isomere allerdings verzichtet.



Schema 47: Darstellung von **11** in einer zweistufigen Synthese über das Phosphoniumbromid **10**.

10 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 12.3 ppm, was eine leichte Tieffeldverschiebung im Vergleich zum bekannten 1,3-Dienyl-Isomer von **6**+HI^j ($\delta_{\text{P}} = 8.7$ ppm) bedeutet. Während die Protonensignale der Methylgruppen des Cp-Ringes Verschiebungsunterschiede aufweisen, zeigt das Proton in 5-Position des Cp-Ringes ($\delta_{\text{H}}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}) = 3.75$ ppm) in etwa die gleiche Verschiebung wie in **6**+HI ($\delta_{\text{H}} = 3.74$ ppm). Die Phenylgruppen am Phosphoratom zeigen aufgrund gehinderter Rotation des unsymmetrischen Cp-Ringes zwei Signalsätze. Im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums werden Überlappungen beobachtet, so dass keine Zuordnung der Protonensignale erfolgen kann. Die Signale der Benzylgruppe können jedoch zumindest im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig zugeordnet werden. Die zwei Benzylprotonen geben jeweils ein Signal, welches wegen der geminalen H-H- und der P-H-Kopplung zu einem Dublett von Dubletts aufspaltet. In diesem Falle stimmen die $^2J_{\text{HH}}$ - und $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten im Rahmen der Signalverbreiterung so weit überein, dass die Signale in Form eines Triplets erscheinen. Aufgrund des induktiven Effekts des Phenylrestes erscheinen die Signale tieffeldverschoben ($\delta_{\text{H}} = 4.42, 5.39$ ppm). Die aromatischen Protonen des Benzylrestes erscheinen gegenüber den anderen aromatischen Signalen hochfeldverschoben als drei grundliniengetrennte Signale im Bereich von 7.03 bis 7.21 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden analog zum Protonen-NMR-Spektrum vier verschiedene Signale für die Methylgruppen des Cp-Ringes beobachtet. Als charakteristisches Signal wird die phosphorgebundene PhCH_2 -Gruppe bei 53.7 ppm mit einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 50.0 Hz beobachtet.

RUFANOV berichtete, dass die Deprotonierung des Phosphoniumbromids $\text{Ind-PPh}_2\text{-CH}_2\text{Ph-HBr}$ mit einem großen Überschuss an Natriumhydrid nicht zur Bildung des Phosphorylids, sondern nach zweifacher Deprotonierung zum Natrium-Phosphoniumdiylid führte.^[56] Aus diesem Grund wurde **10** nicht, wie üblich, mit einem Überschuss Kaliumhydrid in THF, sondern mit der äquimolaren Menge an Kaliumhexamethyldisilazid ($\text{KN(SiMe}_3)_2$) umgesetzt. Nach Abfiltrieren des Kaliumbromids und

^j **6**+HI = $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H-I}$

Ausfällen des Produkts mit Pentan konnte das benzylsubstituierte Phosphorylid **11** in guter Ausbeute von 68% isoliert werden.

11 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum in C_6D_6 eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 8.2 ppm, was eine Tieffeldverschiebung von etwa 6 ppm gegenüber dem methylsubstituierten **6** bedeutet. Im Protonen-NMR-Spektrum werden zwei Signale für die Methylgruppen des Cp-Ringes bei 2.10 ($2,5\text{-C}_5\text{Me}_4$) und 2.51 ppm ($3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$) beobachtet. Die Methylprotonen des Benzylrestes erscheinen als Dublett bei 3.77 ppm mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 14.1 Hz. Der aromatische Bereich ist von Überlappungen gekennzeichnet, was die Zuordnung der Signale erschwert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird für das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Ringes ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 67.0 ppm und einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von 107.7 Hz beobachtet. Diese Beobachtung stimmt sehr gut mit den berichteten Werten für **6** überein. Aufgrund des induktiven Effekts des eingeführten Phenylrestes sind die Protonen der PhCH_2 -Gruppe tieffeldverschoben ($\delta_{\text{C}} = 35.4$ ppm) und weisen im Vergleich zu den Methylprotonen in **6** eine geringere $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 52.8 Hz auf.^k

Aus einem Gemisch aus Toluol und Pentan im Verhältnis 3:1 wurden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle von **11** erhalten und diese röntgenkristallographisch untersucht. **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier kristallographisch identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **11** ist in *Abbildung 6* gezeigt.

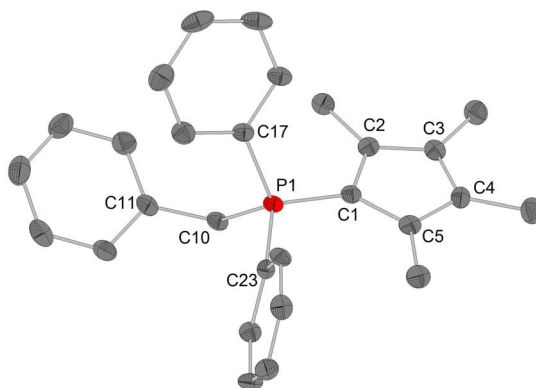


Abbildung 6: Molekülstruktur von 11. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: P1-C1, 1.730(3); P1-C10, 1.832(3); P1-C17, 1.824(3); P1-C23, 1.804(3); C10-C14, 1.503(3); C1-C2, 1.452(4); C1-C5, 1.439(4); C2-C3, 1.381(4); C3-C4, 1.430(4); C4-C5, 1.384(4); C1-P1-C10, 109.7(1); C1-P1-C17, 113.2(1); C1-P1-C23, 113.4(1); C10-P1-C17, 107.6(1); C10-P1-C23, 107.7(1); C17-P1-C23, 104.9(1); P1-C10-C11, 116.1(2).

Die Koordinationssphäre des Phosphoratoms ist mit C-P-C-Winkeln von $104.9(1)$ bis $113.4(1)^\circ$ als verzerrter Tetraeder zu beschreiben, wobei der kleinste Winkel von beiden Phenyl-Resten und die zwei größten vom dem sterisch anspruchsvollen Cp-Fragment und jeweils einem Phenylrest eingeschlossen werden. Den geringsten sterischen Anspruch besitzt der Benzylrest, der *trans*-ständig zum Cp-Fragment angeordnet ist, was in einem Torsionswinkel C1-P1-C10-C11 von $157.0(2)^\circ$ resultiert.

^k vgl. **6**: $\delta_{\text{C}}(\text{PCH}_3) = 15.2$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 61.4$ Hz; $\delta_{\text{C}}(1\text{-Cp}) = 68.4$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 111.4$ Hz.^[54b]

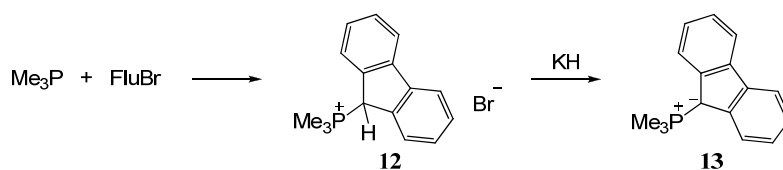
Die Bindungslängen im Cp-Fragment zeigen Hinweise auf distinguierte Doppel- und Einfachbindungen, mit einer Bindungslängenvarianz von 1.439(4) bis 1.381(4) Å. Dementsprechend besitzt die P1-C1-Bindung mit einer Länge von 1.730(3) Å deutlichen Doppelbindungscharakter, wie es auch für Ind-PPh₂-CH₂Ph (1.733(4) Å)^[56] gefunden wurde.

3.1.3 Darstellung fluorenylsubstituierter Phosphorylide und ihrer Vorstufen

Die Einführung von Fluorenylsubstituenten in *constrained-geometry*-Komplexen des CpSiN-Typs resultierte mitunter in höheren Aktivitäten der Metallkomplexe in der Copolymerisation von Ethen mit höheren α -Olefinen oder zyklischen Olefinen, wie z. B. Norbornen.^[78] Aus diesem Grund sollte das vorhandene Ligandenset um ein fluorenylsubstituiertes Phosphorylid erweitert werden.

Das einfachste fluorenylsubstituierte Phosphorylid Me₃P-Flu (**13**) und seine Vorstufe, das Phosphoniumbromid Me₃P-FluH-Br (**12**), wurden bereits 1953 von WITTIG beschrieben, jedoch mittels Bromid-Analyse und Schmelzpunkt nur unzureichend charakterisiert.^[79] Nach einer modifizierten Vorschrift wurde PMe₃ mit 9-Bromfluoren umgesetzt und das Phosphoniumbromid **12** in sehr guter Ausbeute von 93% isoliert (*Schema 48*).

12 liegt erwartungsgemäß als 9-Fluorenyltrimethylphosphoniumbromid vor, welches im ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃ eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 30.8 ppm zeigt. Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum konnten unter Zuhilfenahme von 2D-NMR-Messungen alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Die chemisch äquivalenten Methylgruppen erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als Dublett bei 2.10 ppm mit einer ²J_{HP}-Kopplungskonstante von 13.7 Hz. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen diese Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von 8.0 ppm und einer ¹J_{CP}-Kopplungskonstanten von 54.4 Hz. Das Proton in 9-Position des Fluorenyl-Restes erscheint aufgrund der P-H-Kopplung als Dublett weit ins Tieffeld verschoben bei 6.26 ppm (²J_{HP} = 19.5 Hz). Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint dieses Signal bei 43.0 ppm mit einer ¹J_{CP}-Kopplungskonstante von 46.0 Hz.



*Schema 48: Darstellung von **12** und Dehydrohalogenierung zu **13**.*

Durch langsames Eindampfen einer Lösung in Chloroform konnte **12** in einkristalliner Form erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden.

12 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbna* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Neben diesem Phosphoniumbromid beinhaltet die asymmetrische Einheit ein Chloroform-Molekül. Die Festkörperstruktur ist in *Abbildung 7* (links) dargestellt.

Die Konfiguration des Phosphoratoms kann mit Bindungswinkeln von 108.0(1) bis 111.7(1)° als nahezu idealer Tetraeder beschrieben werden. Die Bindungsabstände des Phosphoratoms zu den Methylgruppen unterscheiden sich nicht signifikant (1.780(2)-1.785(2) Å). Dies bedeutet eine geringe Verkürzung im Vergleich zu dem bekannten Phosphoniumiodid $\text{Me}_2\text{P}(\text{FluH})_2\text{-I}$ ($d(\text{P-CH}_3) = 1.794(2)$ Å).^[49a] Die P-Flu-Bindung besitzt eine charakteristische Länge von 1.823(2) Å und kann als Einfachbindung beschrieben werden. Sie ist gegenüber dem genannten Beispiel $\text{Me}_2\text{P}(\text{FluH})_2\text{-I}$ ($d(\text{P-Flu}) = 1.837(2)$ Å) minimal verkürzt.

12 lässt sich in THF mit Kaliumhydrid zum Phosphorylid **13** dehydrohalogenieren. Dieses wurde bereits von WITTIG als gelbes hydrolyseempfindliches Pulver beschrieben.^[79] Bei der Deprotonierung mit KH in THF muss jedoch eine aufwendige Heißeextraktion mit Benzol angeschlossen werden, da neben der Zielverbindung in kleinen Mengen ein rötliches Nebenprodukt gebildet wird, das das Produkt verunreinigt. Vermutlich handelt es sich um das Produkt der Mehrfachdeprotonierung. Dies konnte bisher jedoch nicht verifiziert werden.



Abbildung 7: Molekülstruktur von **12** (links) und **13** (rechts). Zur besseren Übersicht sind enthaltene Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **12**: P1-C1, 1.823(2); P1-C14, 1.780(2); P1-C15, 1.783(2); P1-C16, 1.785(2); C1-C2, 1.521(3); C1-C5, 1.515(3); C2-C3, 1.401(3); C3-C4, 1.466(3); C4-C5, 1.405(3); C1-P1-C14, 110.6(1); C1-P1-C15, 108.2(1); C1-P1-C16, 111.7(1); C14-P1-C15, 110.2(1); C14-P1-C16, 108.1(1); C15-P1-C16, 108.0(1); P1-C1-C2, 110.1(1); P1-C1-C5, 113.0(1); C2-C1-C5, 102.8(2). **13**: P1-C1, 1.729(2); P1-C14, 1.792(2); P1-C15, 1.792(2); P1-C16, 1.793(2); C1-C2, 1.435(2); C1-C5, 1.441(2); C2-C3, 1.434(2); C3-C4, 1.443(2); C4-C5, 1.428(2); C1-P1-C14, 112.7(1); C1-P1-C15, 112.0(1); C1-P1-C16, 113.5(1); C14-P1-C15, 105.9(1); C14-P1-C16, 106.6(1); C15-P1-C16, 105.7(1); P1-C1-C2, 129.2(1); P1-C1-C5, 122.7(1); C2-C1-C5, 107.5(1).

Das reine **13** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 1.7 ppm (THF- d_8). Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Protonen der chemisch äquivalenten Methylgruppen bei 1.95 ppm als Dublett mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 13.4 Hz beobachtet. Die Äquivalenz der Methylgruppen lässt auf eine Rotation um die P-Flu-Bindung schließen und widerspricht damit dem Vorhandensein einer starren Doppelbindung. Dass ein gewisser Doppelbindungscharakter vorhanden ist, beweist jedoch die hohe $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 121.1 Hz vom Phosphoratom zum Kohlenstoffatom in 9-Position ($\delta_{\text{C}} = 58.8$ ppm). Dagegen ist die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante der Methylgruppen ($\delta_{\text{C}} = 13.9$ ppm) mit 58.7 Hz wesentlich kleiner.

Aus einer gesättigten Lösung in Toluol konnten bei -30 °C Einkristalle von **13** erhalten und röntgenkristallographisch charakterisiert werden. **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit wird von einem

Phosphorylid und einem zusätzlichen Toluol-Molekül gebildet. Die Festkörperstruktur von **13** ist in *Abbildung 7* (rechts) dargestellt.

Die Konfiguration des Phosphoratoms lässt sich als verzerrt tetraedrisch auffassen, wobei die Me-P-Me-Winkel (105.7(1) - 106.6(1)°) gegenüber dem idealen Tetraeder kleiner, die Flu-P-Me-Winkel hingegen leicht aufgeweitet sind (112.0(1) - 113.5(1)°). Dies lässt sich einerseits durch den höheren sterischen Anspruch des Fluorenylfragments, andererseits durch die höhere Elektronegativität der Methylgruppen im Vergleich zum Fluorenylrest erklären. Der BENT'schen Regel nach besitzen die Bindungen zu elektronegativeren Gruppen mehr p-Orbitalcharakter und nähern sich deshalb einem Winkel von 90° an.^[80] Die Phosphor-Methyl-Bindungen (1.792(2) - 1.793(2) Å) sind gegenüber dem Phosphoniumbromid **12** etwas verlängert, zeigen jedoch Werte, die sehr gut mit den berichteten Werten für Me₂P(Flu)-FluH (1.798(2) - 1.795(2) Å) übereinstimmen. Das Phosphoratom liegt in einer Ebene mit dem planaren Fluorenylfragment, was an der Winkelsumme um C1 von 359.4° erkennbar ist.

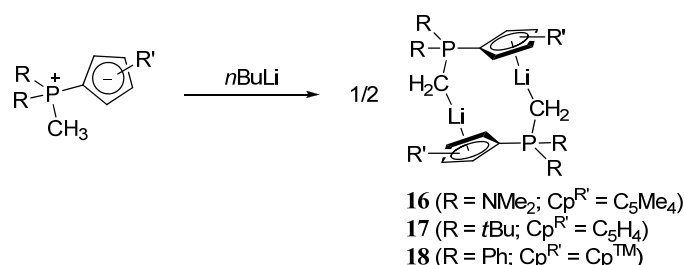
3.2 Darstellung von Lithiumphosphoniumdi- und triyliden

Die Darstellung und Charakterisierung von Lithiumphosphoniumdiyliden des CpPC-Typs wurde bereits von LICHTENBERG und HILLESHEIM für **19**¹ und weitere Ylide beschrieben.^[53, 54b] Desweiteren wurde von RUFANOV ein Natriumsalz eines ähnlichen Ylidliganden charakterisiert.^[56]

Diese monoanionischen Bausteine sind ideale Reagenzien zur Einführung des monoanionischen CpPC-Liganden. Aus diesem Grund sollten im Rahmen dieser Arbeit die neuen Ylide **2**, **4** und **13** sowie das bekannte **5** ebenfalls deprotoniert und als ihre Lithiumsalze charakterisiert werden.

3.2.1 Deprotonierung methylosubstituierter CpPC-Liganden

In Anlehnung an die von LICHTENBERG entwickelte Synthesevorschrift für **19** wurden die Phosphorylide **2**, **4** und **5** in Diethylether suspendiert und bei 0 °C mit *n*BuLi deprotoniert (*Schema 49*). Die Lithiumphosphoniumdiylide **16-18** sind nur mäßig in Diethylether löslich, so dass sie nach Zugabe von Pentan in nahezu quantitativer Ausbeute durch Abfiltrieren isoliert werden konnten.



Schema 49: Darstellung der Lithiumphosphoniumdiylide 16-18.

Im ³¹P-NMR-Spektrum resultiert die Deprotonierung der Ylide in einer drastischen Tieffeldverschiebung der Resonanzen der Lithiumphosphoniumdiylide. Dieser Effekt ist für das Paar **4** / **17**

¹ **19** = [Li{CH₂-PPh₂-C₅Me₄}]₂

am ausgeprägtesten (30.2 vs. 51.0 ppm jeweils in C₆D₆/THF-d₈ 5:1). Diese Tieffeldverschiebung geht einher mit einer Hochfeldverschiebung der Methylengruppen im Vergleich zur phosphorgebundenen Methylgruppe der Phosphorylide. So sind die Resonanzen um 1.5 bis 2 ppm verschoben (z. B. $\delta_{\text{H}}(\mathbf{2}) = 1.32 \text{ ppm}$ vs. $\delta_{\text{H}}(\mathbf{16}) = -0.43 \text{ ppm}$), was auf eine größere Abschirmung der Kerne aufgrund der höheren Elektronendichte hindeutet. Im gewählten Lösungsmittelgemisch erscheinen die ¹³C-Resonanzen dieser Gruppen ebenfalls ins Hochfeld verschoben (z. B. $\delta_{\text{C}}(\mathbf{4}) = 1.40 \text{ ppm}$ vs. $\delta_{\text{C}}(\mathbf{17}) = -13.9 \text{ ppm}$). Die Signale erscheinen jeweils als verbreiterte Dubletts. Bei starken H₂C-Li-Kontakten sollte dieses Signal aufgrund von Kopplungen des Kohlenstoffatoms zum ⁶Li- und ⁷Li-Kern weiterhin zu einem Dublett von einem Triplet (¹³C-⁶Li-Kopplung) und zu einem Dublett von einem Quartett (¹³C-⁷Li-Kopplung) aufspalten.^[54b] Da dies nicht beobachtet wird, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den dargestellten Lithiumphosphoniumdiyliden in besagtem Lösungsmittelgemisch nicht um reine Kontaktionenpaare oder solvensgetrennte Ionenpaare handelt. Stattdessen wird eine Verbreiterung der Dubletts beobachtet. Im den ⁷Li-NMR-Spektren werden jeweils ein breites Singulett im Bereich von -4 bis -6 ppm (in C₆D₆/THF-d₈ 5:1) beobachtet. Dies entspricht dem Verschiebungsbereich, der für **19** in reinem Benzol oder Pentan gefunden wurde, was wiederum für Kontaktionenpaare spricht. Darum muss vermutet werden, dass das Fehlen von H₂C-^{6/7}Li-Kopplungen auf eine unzureichende Auflösung der ¹³C-NMR-Spektren zurückzuführen ist. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes erfährt eine Tieffeldverschiebung um etwa 20 ppm. Dies zeigt einen erhöhten aromatischen Charakter des Cp-Ringes.

Zur Klärung der Festkörperstruktur der neuen Lithiumphosphoniumdiylide wurden Einkristalle von **16** und **17**, welche jeweils aus einer Lösung in Diethylether bei -30 °C erhalten wurden, röntgenkristallographisch untersucht.

16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* in einer dimeren Struktur. In der Elementarzelle befinden sich vier kristallographisch identische dimere Moleküle. **17** hingegen kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit einer dimeren Formeleinheit pro Elementarzelle, wobei die asymmetrische Einheit die Hälfte des Dimers umfasst. Die Molekülstrukturen von **16** (links) und **17** (rechts) sind in *Abbildung 8* dargestellt.

Die Festkörperstrukturen von **16** und **17** zeigen die zuvor von LICHTENBERG und HILLESHEIM beschriebene *head-to-tail* Struktur mit zwei zwischen zwei Li⁺-Ionen verbrückenden Liganden.^[53, 54b] Die Koordinationssphäre des Lithiums ist durch einen formal monoanionischen Cyclopentadienyling in η^5 -Koordinationsmodus und einer ylidischen Methylengruppe vollständig abgesättigt. Die Strukturen weisen den bereits beschriebenen Lithiumphosphoniumdiyliden analoge Bindungslängen und Winkel auf. So zeigen sie Li-Cpⁱ-Bindungsabstände von 1.824(8)/1.854(8) (**16**) bzw. 1.899(3) Å (**17**). Im Vergleich zu dem LEWIS-Säure-Base-Addukt **3** ($d(\text{Li-Cp}^i) = 1.997(5) \text{ Å}$), in dem das Phosphorylid **2** als Neutralligand wirkt, bedeutet dies eine signifikante Verkürzung und damit eine stärkere Wechselwirkung.

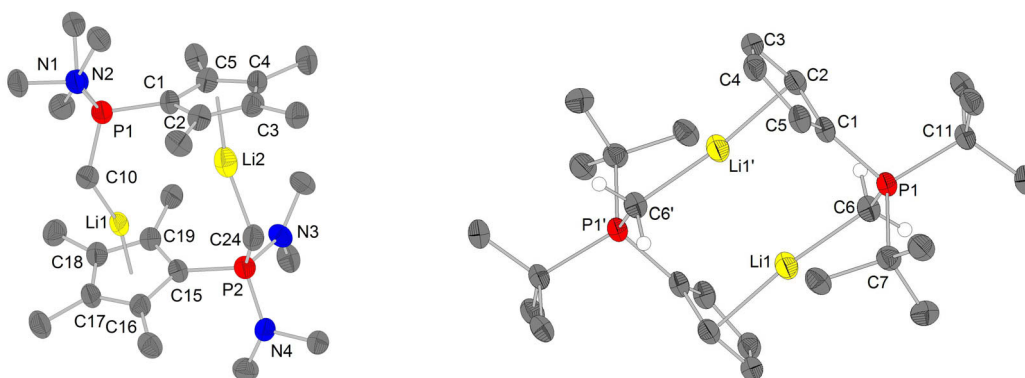


Abbildung 8: Dimere Molekülstruktur von **16** (links) und **17** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **16**: Li1-Cpⁱ, 1.854(8); Li2-Cpⁱ, 1.824(8); Li1-C10, 2.105(9); Li2-C24, 2.100(10); P1-C1, 1.759(4); P2-C15, 1.767(4); P1-C10, 1.707(4); P2-C24, 1.680(5); P1-N1, 1.655(4); P1-N2, 1.663(4); P2-N3, 1.662(4); P2-N4, 1.670(4); C1-C2, 1.477(6); C1-C5, 1.427(6); C2-C3, 1.414(5); C3-C4, 1.418(6); C4-C5, 1.419(6); C15-C16, 1.458(6); C15-C19, 1.418(6); C16-C17, 1.415(5); C17-C18, 1.425(6); C18-C19, 1.415(5); Cpⁱ-Li1-C10, 166.0(4); Cpⁱ-Li2-C24, 163.3(4); P1-C10-Li1, 122.2(3); P2-C24-Li2, 123.8(3); C1-P1-C10, 111.4(2); C1-P1-N1, 113.5(2); C1-P1-N2, 103.7(2); C10-P1-N1, 107.9(2); C10-P1-N2, 115.7(2); N1-P1-N2, 104.5(2); C15-P2-C24, 112.6(2); C15-P2-N3, 111.4(2); C15-P2-N4, 103.9(2); C24-P2-N3, 108.2(2); C24-P2-N4, 114.8(2); N3-P2-N4, 105.8(2). **17**: Li1-Cpⁱ, 1.899(3); Li1-C6, 2.112(3); P1-C1, 1.782(1); P1-C6, 1.734(2); P1-C7, 1.875(2); P1-C11, 1.886(1); C1-C2, 1.425(2); C1-C5, 1.424(2); C2-C3, 1.398(2); C3-C4, 1.400(2); C4-C5, 1.404(2); Cpⁱ-Li1-C6, 173.5(2); P1-C6-Li1, 123.3(1); C1-P1-C6, 108.8(1); C1-P1-C7, 110.1(1); C1-P1-C11, 104.9(1); C6-P1-C7, 108.4(1); C6-P1-C11, 113.9(1); C7-P1-C11, 110.7(1).

Der η^5 -Koordinationsmodus des Cyclopentadienylringes wird jeweils durch sehr ähnliche Bindungslängen des Lithiums zu den einzelnen Kohlenstoffatomen des C₅-Ringes belegt (**16**: 2.176(10) - 2.219(9) / 2.195(9) - 2.238(8) Å; **17**: 2.232(3) - 2.266(3) Å). Der gesteigerte aromatische Charakter des Cyclopentadienylringes bewirkt in **17** eine Verlängerung der P1-C1-, C2-C3- und C4-C5-Bindungen im Vergleich zum freien Phosphorylid **4**. Die Winkel Cpⁱ-Li-CH₂ zeigen Werte nahe 180° (**16**: 166.0(4) / 163.3(4)°; **17**: 173.5(2)°). Die P-CH₂-Li-Winkel befinden sich mit Werten von 122.2(3) / 123.8(3)° (**16**) und 123.3(1)° (**17**) in einem Bereich der schon für verbrückende Lithiumphosphoniumdiylide gefunden wurde.^m

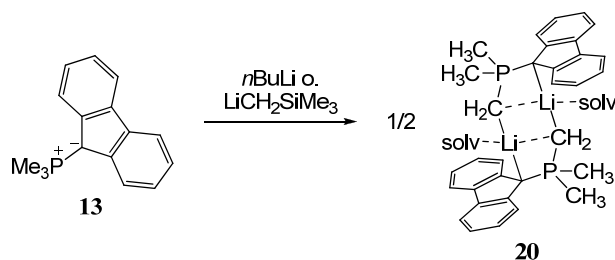
3.2.2 Deprotonierung fluorenylsubstituierter CpPC-Liganden

Während für Übergangsmetall-Komplexe mit cyclopentadienylsubstituierten Liganden fast ausschließlich eine Haptizität von fünf beobachtet wird, werden für indenyl- und fluorenylsubstituierte Ligandensysteme in Metallkomplexen häufig Haptizitäten von drei oder eins (sog. *ring-slippage*) gefunden.^[81] Dies bietet die Möglichkeiten in katalytisch aktiven Zwischenstufen durch Variation der Haptizität die LEWIS-Acidität des Metalls und damit seine Reaktivität zu ändern. Aus diesem Grund wurden besondere Anwendungsgebiete dieser Metallkomplexe, z. B. in der Polymerisation von höheren α -Olefinen, erschlossen.

^m vgl. 119.1(6) - 127.0(6)° in $[(\text{Li}(\text{CH}_2)_2\text{-PPh}_2)_2(\text{dioxan})_3(\text{dioxan})]$.^[18c]

Um zu ergründen, ob diese Eigenschaft des Fluorenylsubstituenten Einfluss auf den Koordinationsmodus von **13** oder seiner metallierten Form hat, wurde angestrebt, das Lithiumphosphoniumdiylid $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PMe}_2\text{-Flu}\}]_2$ darzustellen und zu charakterisieren.

Die Deprotonierung von **13** gelang sowohl mit $n\text{BuLi}$ in Diethylether bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ als auch mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. In beiden Fällen verlief die Deprotonierung selektiv zum Phosphoniumdiylid **20** (Schema 50).



Schema 50: Deprotonierung von **13** zu **20**.

Das in Form eines orangefarbenen Pulvers isolierte **20** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 9.2 ppm (in THF-d_8). Im ^1H -NMR-Spektrum wird für die phosphorgebundenen Methylgruppen ein Dublett bei 1.75 ppm mit einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von 12.1 Hz gefunden, was eine geringe Hochfeldverschiebung gegenüber **13** bedeutet. Für die Methylengruppe wird ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von -0.17 ppm und einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 12.4 Hz beobachtet. Im aromatischen Bereich des Protonen-NMR-Spektrums erscheinen die Signale leicht hochfeldverschoben, lediglich das Signal der Protonen in 1-/8-Position des Fluorenylfragments sind leicht tieffeldverschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erfahren die phosphorgebundenen Methylgruppen eine leichte Tieffeldverschiebung und werden bei 21.2 ppm beobachtet. Auf die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante (53.8 Hz) hat die Deprotonierung keinen signifikanten Einfluss. Die Methylengruppe ruft eine Resonanz bei 2.7 ppm hervor, deren $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante mit 35.7 Hz gegenüber jener der Methylgruppen stark verringert ist. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in 9-Position des Fluorenylfragments ist erheblich ins Tieffeld verschoben ($\delta_{\text{C}} = 72.5\text{ ppm}$, $^1J_{\text{CP}} = 117.1\text{ Hz}$), was einen stärkeren aromatischen Charakter des mittleren C_5 -Ringes impliziert.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Diethylether-Adduktes konnten aus einer gesättigten Lösung in Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$[\text{20} \times \text{Et}_2\text{O}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es handelt sich um ein inversionssymmetrisches Dimer, wobei die Elementarzelle lediglich eine dimere Struktur beinhaltet. In dieser koordiniert das Fluorenylfragment in einem unsymmetrischen η^3 -Koordinationsmodus an das Lithiumatom. Die ylidische Methylengruppe verbrückt zwischen zwei Lithiumionen, dessen Koordinationssphäre durch ein Diethylether-Molekül abgesättigt wird. Damit realisiert dieses Phosphoniumdiylid einen anderen Koordinationsmodus als die zuvor vorgestellten Lithiumkomplexe.

Die Koordination des Fluorenylfragments erfolgt über relativ schwache Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen des aromatischen Systems und dem Lithiumatom. Erstaunlicherweise erweist sich die C1-Li1-Bindung mit einer Länge von 2.719(3) Å als die schwächste der drei Bindungen zum Fluorenylfragment (vgl. $d(\text{C2-Li1}) = 2.571(3)$ Å; $d(\text{C6-Li1}) = 2.592(3)$ Å). Die beiden stärkeren Bindungen befinden sich im Bereich von zuvor beschriebenen Fluorenyl-Lithium-Kontakten.^[82]

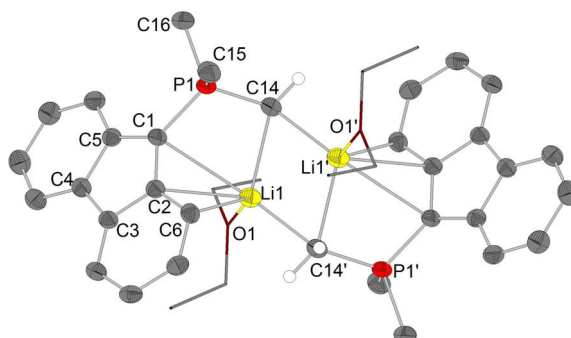
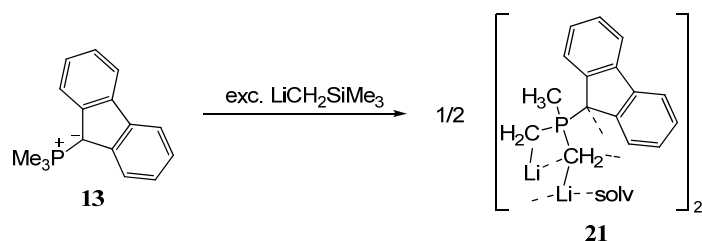


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[20 \times \text{Et}_2\text{O}]$. Zur besseren Übersicht wurden koordinierende Diethylether-Moleküle in vereinfachter Strichform dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Li1-C1, 2.719(3); Li1-C2, 2.571(3); Li1-C6, 2.592(3); Li1-C14, 2.269(3); Li1-C14', 2.237(3); Li1-O1, 1.923(3); P1-C1, 1.747(1); P1-C14, 1.735(2); P1-C15, 1.808(2); P1-C16, 1.812(2); C1-C2, 1.441(2); C1-C5, 1.445(2); C2-C3, 1.432(2); C3-C4, 1.439(2); C4-C5, 1.431(2); C14-Li1-C14', 109.3(1); Li1-C14-Li1', 70.7(1); C1-P1-C14, 110.4(1); C1-P1-C15, 110.0(1); C1-P1-C16, 110.1(1); C14-P1-C15, 108.7(1); C14-P1-C16, 115.0(1); C15-P1-C16, 102.2(1); P1-C14-Li1, 96.5(1); P1-C14-Li1', 133.9(1).

Trotz dieser schwachen Wechselwirkung scheint der aromatische Charakter des mittleren C₅-Ringes im Vergleich zu **13** erhöht zu sein, was anhand einer leichten Verlängerung der C1-P1-Bindung mit einer Länge von 1.747(1) Å belegt werden kann (vgl. **13**: $d(\text{C1-P1}) = 1.729(2)$ Å). Dem steht jedoch eine leichte Beugung des Fluorenyl-Rückgrats entgegen. Die von beiden Sechsringen aufgespannten Flächen schließen einen Diederwinkel von 5.5° ein. Die P-Me-Bindungen sind im Vergleich zum freien Phosphorylid leicht geschwächt. Die P1-C14-Bindung ist hingegen, analog zu den Phosphoniumdiyliden **16** und **17**, mit 1.735(2) Å kürzer als eine reine P-C-Einfachbindung. C14 verbrückt über leicht unsymmetrische Bindungen (2.237(3) / 2.269(3) Å) zwei Lithiumionen. Damit bildet die ylidische Methylengruppe deutlich schwächere Bindungen zu den Lithiumionen aus als die nicht-verbrückenden PCH₂-Gruppen in **16** und **17**. Ähnliches wurde jedoch schon bei anderen lithiierten P(V)-basierten Liganden beobachtet. So zeigte das lithiierte Phosphazen $[\text{Li-CH}_2\text{-P}(\text{Pr}_2\text{-NSiMe}_3)_2]$ ebenfalls eine dimere Struktur mit unsymmetrisch-verbrückender PCH₂-Einheit ($d(\text{CH}_2\text{-Li}) = 2.152(6) / 2.379(5)$ Å).^[83] Die verbrückenden Methylengruppen spannen mit den koordinierten Lithiumionen einen planaren Vierring auf, wobei die Lithiumatome einen recht spitzen Winkel von 70.70(11)° an C14 einschließen.

In der Literatur sind bisher nur wenige Lithiumphosphoniumtriylide beschrieben worden.^[20a] Es war jedoch möglich durch Umsetzen von **13** mit einem Überschuss $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in THF das Phosphoniumtriylid **21** zu isolieren und zu charakterisieren (Schema 51). Die zweifache Deprotonierung gelang ebenfalls mit *n*BuLi in Diethylether.



Schema 51: Zweifache Deprotonierung von **13** zum Phosphoniumtriylid **21**.

21 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Resonanz bei 16.5 ppm (THF- d_8). Aufgrund der ausgeprägten Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und Temperatur werden in den NMR-Spektren stets Verunreinigungen durch **20** ($\delta_{\text{P}} = 9.2$ ppm in THF- d_8) beobachtet. Damit wird die Phosphorresonanz durch die zweite Deprotonierung um etwa 7 ppm ins Tieffeld verschoben. Im Protonen-NMR-Spektrum werden die aromatischen Protonen nur wenig beeinflusst. Dabei werden im Vergleich zu **20** die Protonen in 1,8- und 4,5-Position leicht ins Tieffeld, die in 2,7- und 3,6-Position leicht ins Hochfeld verschoben. Im aliphatischen Bereich werden zwei Dubletts bei -0.8 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz) und 1.63 ppm ($^2J_{\text{HP}} = 11.1$ Hz) beobachtet. Ersteres kann mit einem Integral von vier Protonen zwei Methylengruppen, letzteres einer verbliebenen Methylgruppe zugeordnet werden. Diese Zuordnung belegt, dass im Produkt nicht etwa eine zweifach metallierte Methingruppe vorliegt, sondern dass die Deprotonierungen an zwei verschiedenen Methylgruppen erfolgten. Ein weiterer Beleg sind die geringen Unterschiede der chemischen Verschiebung und $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten im Vergleich zu **20**.

Aus einer Lösung in Diethylether konnte bei -30 °C eine Probe von **21** als Diethylether-Addukt in einkristalliner Form erhalten und röntgenkristallographisch untersucht werden.

[**21** x Et₂O] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Erneut wird eine dimere Struktur ausgebildet. Die Elementarzelle enthält zwei dimere Einheiten. Die asymmetrische Einheit bildet die Hälfte des dimeren Strukturmotivs. Die Festkörperstruktur von [**21** x Et₂O] ist in *Abbildung 10* (links) dargestellt.

Das zentrale Strukturmotiv in [**21** x Et₂O] lässt sich näherungsweise als zwei verzerrte seitenverknüpfte Heterokubane beschreiben (vgl. *Abbildung 10* rechts). Die Neigung von Organolithium-Verbindungen zur Ausbildung von oligomeren Clustern wurde schon des Öfteren in der Literatur beschrieben.^[84] Während in den bekannten Strukturen von Organolithium-Verbindungen die Heterokubane ausschließlich aus alternierenden Lithium- und Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, dienen in [**21** x Et₂O] neben vier ylidischen Methylengruppen (C15, C15', C16, C16') und den Kohlenstoffatomen in 9-Position (C1, C1') der Fluorenylfragmente, vier Lithiumatome und, aufgrund struktureller Einschränkungen des Ligandensystems, die Phosphoratome der Liganden zum Aufbau von zwei flächenverbundenen Kuben. Ähnliche Struktur motive mit zwei über eine C₂Li₂-Fläche verknüpfte Heterokuben wurden bereits für die Schwefelylide $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-S}(\text{NR})_2\}\text{thf}]_2$ (R = *t*Bu, SiMe₃) beobachtet (vgl. *Abbildung 10*).^[85]

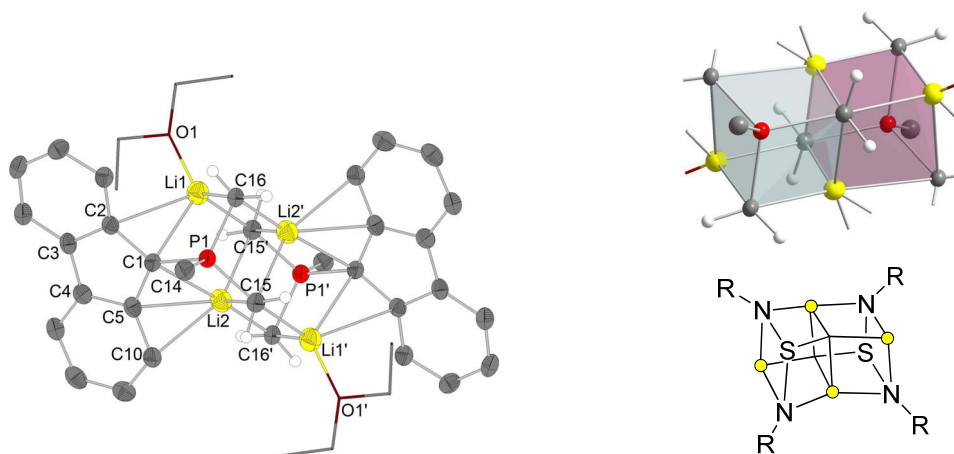


Abbildung 10: Festkörperstruktur von $[21 \times Et_2O]$ (links) und Darstellung der verzerrten seitenverknüpften Kuben im Vergleich zu bekannten Strukturmotiven ($\bullet = [Li(Et_2O)]$, $R = tBu, SiMe_3$).^[85] Zur besseren Übersicht wurden koordinierende Diethylether-Moleküle in vereinfachter Strichform dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Li1-C1, 2.489(4); Li1-C2, 2.718(4); Li1-C16, 2.289(5); Li1-C15', 2.296(4); Li1-O1, 1.953(4); Li2-C1, 2.561(4); Li2-C5, 2.419(4); Li2-C10, 2.359(4); Li2-C15, 2.305(5); Li2-C15', 2.342(5); Li2-C16', 2.187(5); P1-C1, 1.762(2); P1-C14, 1.809(2); P1-C15, 1.764(2); P1-C16, 1.755(2); C1-C2, 1.451(3); C1-C5, 1.465(3); C2-C3, 1.429(3); C3-C4, 1.441(3); C4-C5, 1.430(3); C15'-Li1-C16, 109.3(2); C15-Li2-C15', 111.8(2); C15-Li2-C16', 112.7(2); C15'-Li2-C16', 75.1(2); Li1-C15'-Li2', 67.9(2); Li2-C15-Li2', 68.2(2); Li1-C16-Li2', 70.1(2); C1-P1-C14, 107.4(1); C1-P1-C15, 110.3(1); C1-P1-C16, 106.9(1); C14-P1-C15, 113.6(1); C14-P1-C16, 115.0(1); C15-P1-C16, 103.5(1).

Die Koordinationssphären der Lithiumatome werden wie in $[LiMe(thf)]_4$ von neutralen Donoren abgesättigt.^[86] In diesem Falle sind es ein Diethylether-Molekül pro Phosphoniumtrilydeenheit und eine intramolekulare Koordination einer aromatischen π -Bindung des Fluorenylfragments. Die Li-C-Abstände der Koordination des Fluorenylfragments betragen dabei 2.419(4) (L2-C5) und 2.359(4) Å (Li2-C10). Die ylidischen Methylengruppen verbrücken, wie schon für $[21 \times Et_2O]$ beschrieben, zwei bzw. drei Lithiumatome. Die Längen dieser Bindungen sind abhängig von der Anzahl der koordinierten Lithiumatome. So werden für die Bindungen von C15 zu Li1', Li2 und Li2' Längen von 2.296(4) bis 2.342(5) Å, während für C16 leicht kürzere Bindungen zu Li1 und Li2' von 2.187(5) bis 2.289(5) Å beobachtet werden.

3.3 Synthese und Charakterisierung von CpPC-Zirkonium-Komplexen

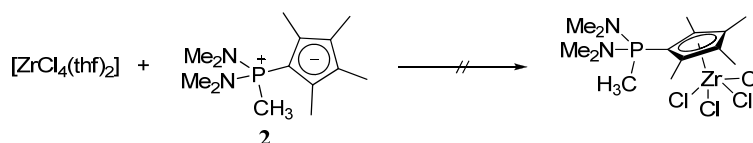
In vorangegangenen Arbeiten konnten sowohl für zwitterionische Phosphorylide als Neutralliganden als auch für deprotonierte Phosphoniumdi- und triylide in der Koordinationssphäre LEWIS-acider Übergangsmetalle verschiedenste Koordinationsmodi beobachtet werden (vgl. Einleitung). Aus diesem Grund wurden sowohl neutrale als auch deprotonierte CpPC-Liganden mit verschiedenen Zirkonium-Präkursoren umgesetzt und auf ihr Koordinationsverhalten in Lösung und im Festkörper hin untersucht.

3.3.1 Darstellung von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Zirkoniums

Zwitterionische Phosphorylide wurden schon häufiger als Neutralliganden in der Übergangsmetallchemie eingesetzt.^[6c, 25, 87] Jedoch wurde bisher wenig über LEWIS-Säure-Base-

Addukte von Cyclopentadienylidenphosphoranen berichtet. BROWNIE *et al.* untersuchten eine Serie an Addukten von Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonylen mit CpPC-Yliden.^[37d, 38b] HOLLY *et al.* beschrieben den Einsatz des Cyclopentadienylidenphosphorans $\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4$ (**15**) als Ligand in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen der 4. Gruppe.^[30] Es wurde vermutet, dass die Reaktion des Ylids mit ZrCl_4 das salzartige Addukt $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_3)\text{Cl}_3]\text{Cl}$ liefert. Das isolierte Produkt wurde jedoch lediglich mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Somit konnten keine Rückschlüsse auf die strukturellen Eigenschaften des Komplexes gezogen werden. LICHTENBERG konnte zeigen, dass die im eigenen Arbeitskreis entwickelten CpPC-Liganden als zwitterionische Donorliganden in der Koordinationssphäre von Zirkonium wirken können.^[54a] So wurde aus einer recht unselektiven Reaktion von *in situ* generiertem $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}]$ mit dem Phosphorylid **6** eine geringe Menge an einkristallinem Material erhalten, welches durch Einkristallstrukturanalyse als das Addukt $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}_2]$ identifiziert werden konnte. Weder die vollständige Charakterisierung des Produkts, noch die Reproduktion dieses Ergebnisses war erfolgreich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob ähnliche Addukte des Zirkoniums mit den neu entwickelten CpPC-Liganden zugänglich sind. In einem ersten Versuch wurde in Anlehnung an HOLLY *et al.* versucht, das Phosphorylid **2** mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ umzusetzen (Schema 52).



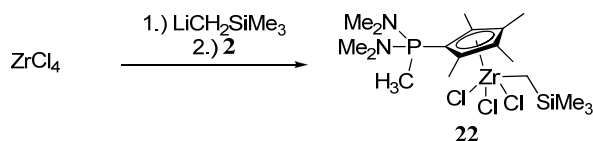
Schema 52: Umsetzung von $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ mit Phosphorylid **2**.

Dazu wurden beide Edukte in Dichlormethan bei Raumtemperatur zusammengegeben. Nach 12 Stunden konnte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine unselektive Reaktion beobachtet werden. Auch nach einer Zeitspanne von vier Tagen konnte keine Veränderung der Produktmengen zugunsten eines Hauptproduktes beobachtet werden. Die Ursache für diesen Reaktionsverlauf wird in der hohen Reaktivität sowohl der LEWIS-Base als auch der -Säure vermutet.

Um eine selektive Umsetzung eines CpPC-Liganden mit einem Zirkonium-Präkursor zu erreichen wurden zwei Lösungsansätze entwickelt. Zum Einen sollte untersucht werden, ob sich eine Erniedrigung der LEWIS-Acidität des Metallvorläufers positiv auf die Selektivität auswirkt. Als logische Alternative sollte in einem weiteren Lösungsansatz ein weniger reaktives Phosphorylid mit $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ umgesetzt werden.

Zur Untersuchung des ersten Lösungsansatzes wurde Zirkoniumtetrachlorid zunächst mit einem Äquivalent $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ umgesetzt, um *in situ* $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3]$ zu generieren. Dieses sollte durch Austausch des elektronegativen Cl^- gegen die relativ elektronenreiche, sterisch anspruchsvolle Alkylgruppe eine erniedrigte LEWIS-Acidität aber auch einen höheren sterischen Anspruch besitzen. Dies wurde durch eine selektive Reaktion mit dem Phosphorylid **2** belegt. Nach Heißextraktion mit

Toluol konnte das LEWIS-Säure-Base-Addukt **22** in guter Ausbeute von 58% als blassgelber kristalliner Feststoff erhalten werden.



Schema 53: Darstellung des LEWIS-Säure-Base-Adduktes **22**.

22 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 55.4 ppm (in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1), was im Vergleich zu **2** ($\delta_{\text{P}} = 52.0$ ppm) nur eine geringe Tieffeldverschiebung bedeutet. Während eine Koordination des neutralen Liganden an Lithiumiodid in **3** keine signifikanten Auswirkungen auf die chemischen Verschiebung der Atome des Ligandenrückgrats hatte (vgl. oben), kann an dem Komplex **22** eine Koordination des Liganden in Lösung einerseits durch eine starke Tieffeldverschiebung der phosphorgebundenen Methylgruppe im Protonen-NMR-Spektrum ($\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 2.31$ ppm), andererseits durch eine Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes und einer damit einhergehenden Verringerung der $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten ($\delta_{\text{C}}(\text{C}_{1-\text{Cp}}) = 100.9$ ppm; $^1J_{\text{CP}} = 131.8$ Hz) belegt werden.ⁿ Dies deutet auf einen erhöhten aromatischen Charakter des Cp-Ringes und eine Abnahme des Doppelbindungsanteils der P-C_{1-Cp}-Bindung hin. Bei Raumtemperatur erfolgt schnelle Rotation um die Bindung zwischen dem Zirkonium und dem Cp-Ring, da lediglich zwei Signale für die vier Methylgruppen am Cp-Ring und nur ein Signal für beide NMe₂-Gruppen beobachtet werden. Die Resonanzen der am Zirkonium gebundenen Alkylgruppe liegt mit Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 0.55$ (CH_2SiMe_3) und 0.93 ppm (CH_2SiMe_3) bzw. $\delta_{\text{C}} = 3.1$ (CH_2SiMe_3) und 64.9 ppm (CH_2SiMe_3) sowohl im Protonen- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum im zu erwartenden Bereich.^[88]

Aus einer in der Hitze gesättigten Lösung in Toluol gelang es durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur **22** in einkristalliner Form zu erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier kristallographisch identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zusätzlich befindet sich pro Formeleinheit ein fehlgeordnetes Toluol-Molekül in der Einheitszelle. Die Molekülstruktur ist in *Abbildung 11* dargestellt.

Die Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms kann als verzerrt quadratisch pyramidal beschrieben werden. Der Cp-Ring des Phosphorylids besetzt darin die apikale Position, während sich die übrigen Liganden in den basalen Positionen befinden. Die Winkel zwischen den basalen Liganden variieren nur wenig ($83.2(1) - 84.5(1)^\circ$). Aufgrund des sterischen Anspruchs des Ylidliganden ist der Winkel am Zr1 zwischen dem Centroid des Cp-Ringes (Cp^i) und Cl2 mit $114.5(1)^\circ$ gegenüber den $\text{Cp}^i\text{-Zr1-Cl1/Cl3/C15}$ -Winkeln ($106.5(1) - 109.6(1)^\circ$) ein wenig aufgeweitet. Die Zr1-Cl1/2/3- ($2.476(1) -$

ⁿ vgl. **2**: $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}_3) = 1.32$ ppm; $\delta_{\text{C}}(1-\text{Cp}) = 76.8$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 147.3$ Hz.

2.503(1) Å) und Zr1-C15-Bindungslängen (2.261(2) Å) befinden sich im Bereich von zuvor beschriebenen Zirkonium-Alkyl- und Chloro-Bindungen.^[89]

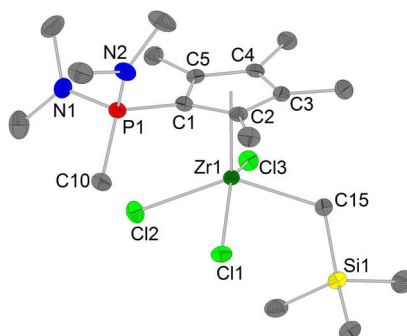
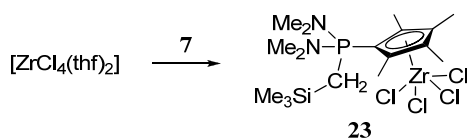


Abbildung 11: Molekülstruktur von **22**. Zur besseren Übersicht ist ein fehlgeordnetes Toluol-Molekül nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Zr1-Cpⁱ, 2.244(1); Zr1-C15, 2.261(2); Zr1-Cl1, 2.476(1); Zr1-Cl2, 2.503(1); Zr1-Cl3, 2.476(1); P1-C1, 1.780(2); P1-C10, 1.779(2); P1-N1, 1.630(2); P1-N2, 1.630(2); C1-C2, 1.442(3); C1-C5, 1.443(3); C2-C3, 1.402(3); C3-C4, 1.427(3); C4-C5, 1.411(3); Cpⁱ-Zr1-C15, 106.5(1); Cpⁱ-Zr1-Cl1, 109.6(1); Cpⁱ-Zr1-Cl2, 114.5(1); Cpⁱ-Zr1-Cl3, 107.2(1); C1-P1-C10, 112.9(1); C1-P1-N1, 113.7(1); C1-P1-N2, 104.0(1); P1-C1-Zr1-C15, 137.8(1).

Für die Zr1-Cl2-Bindung wird ein *trans*-Effekt beobachtet, der von der *trans*-ständigen Alkylgruppe herrührt und eine leichte Verlängerung der Bindung bewirkt. Die η⁵-Koordination des Cp-Ringes wird durch in etwa gleichlange Zr-C_{Cp}-Bindungen (2.511(2) - 2.591(2) Å) belegt. Der Abstand zwischen Zr1 und dem Zentroid des Cp-Ringes (Cpⁱ) beträgt 2.244(1) Å und liegt damit an der oberen Grenze des Bereichs, der für Zirkonium-Halbsandwich-Komplexe mit einem monoanionischen Cp-Fragment beschrieben wurde.^o Der zwitterionischen Grenzstruktur Rechnung tragend ist die P-Cp-Bindung (1.780(2) Å) stark elongiert und sogar länger als in dem Phosphoniumdiylid des Ligandfragments **16**, was im Einklang mit den spektroskopischen Daten (s. o.) ist. Ebenso zeigen die C-C-Bindungslängen innerhalb des Cp-Ringes dem erhöhten aromatischen Charakter entsprechend eine geringere Varianz (1.402(3) - 1.443(3) Å).

Um zu ergründen, ob eine Reduzierung der LEWIS-Basizität des CpPC-Liganden zu einer selektiven Adduktbildung mit einem LEWIS-saurem Zirkonium-Präkursor führt, wurde das trimethylsilylmethylsubstituierte Phosphorylid **7** in Dichlormethan mit [ZrCl₄(thf)₂] umgesetzt (Schema 54). Das gewünschte Produkt konnte durch Zugabe von Hexan ausgefällt werden. Durch erneutes Lösen in Dichlormethan und Übersichten mit dem doppelten Volumen an Hexan konnte das LEWIS-Säure-Base-Addukt **23** in einer Ausbeute von 63% rein erhalten werden.



Schema 54: Darstellung des LEWIS-Säure-Base-Adduktes **23**.

^o für Komplexe der generellen Formel [Zr(C₅R₅)Cl_{3-n}R'_nL_m] (R = H, Me; R' = Alkyl; L = Neutralligand, n = 0, 1; m = 0-2) wurden Zr-Cpⁱ-Abstände von 2.19 - 2.24 Å beobachtet.^[90]

Für **23** wird im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 60.3 ppm (in CD_2Cl_2) beobachtet, was eine geringe Tieffeldverschiebung gegenüber dem freien Phosphorylid **7** ($\delta_{\text{P}} = 52.5$ ppm in C_6D_6) bedeutet. Auf der NMR-Zeitskala besitzt die Verbindung in Lösung C_s -Symmetrie, da lediglich ein NMe_2 -Signal ($\delta_{\text{H}} = 2.68$ ppm, $^3J_{\text{HP}} = 10.0$ Hz) und nur zwei Signale für die Methylgruppen am Cp-Ring ($\delta_{\text{H}} = 2.20, 2.31$ ppm) beobachtet werden. Die Resonanz für das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Ringes wurde aufgrund der schlechten Auflösung des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht beobachtet. Die vorliegende Koordination des Liganden an die ZrCl_4 -Einheit wird durch eine deutliche Tieffeldverschiebung der phosphorgebundenen CH_2SiMe_3 belegt ($\delta(\text{CH}_2\text{SiMe}_3) = 2.60$ ppm vs. 1.15 ppm für **7**). Dies deutet auf eine signifikante Entschirmung der Protonen durch eine verringerte Elektronendichte am Phosphoratom hin und lässt damit eine höhere Ladungsseparation $\text{P}^{\delta+}\text{-Cp}^{\delta-}$ vermuten.

Durch Übersichten einer Lösung von **23** in Dichlormethan mit Hexan bei Raumtemperatur gelang es, die Verbindung als einkristalline Probe zu erhalten und ihre Festkörperstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufzuklären. Die Molekülstruktur von **23** ist in *Abbildung 12* gezeigt.

23 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc mit zwei identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Zr1 wird von seinen Liganden in der Form einer verzerrten quadratischen Pyramide koordiniert, in der sich der Cp-Ring des Ylidliganden in apikaler, die vier Chlorid-Liganden in basaler Position befinden. Die Cl-Zr1-Cl - ($83.3(1) - 84.0(1)^\circ$) und $\text{Cp}^i\text{-Zr1-Cl1/2/4}$ -Winkel ($106.5(1) - 108.3(1)^\circ$) unterscheiden sich untereinander nur geringfügig. Im Gegensatz dazu ist der $\text{Cp}^i\text{-Zr1-Cl3}$ -Winkel aufgrund der räumlichen Nähe zum Ylidliganden auf $115.9(1)^\circ$ aufgeweitet.

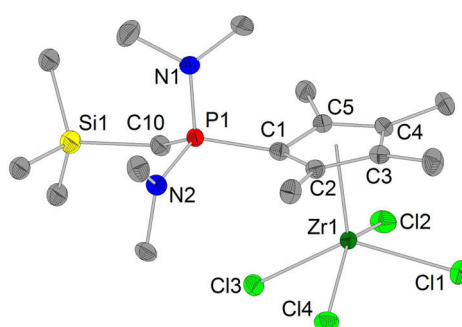


Abbildung 12: Molekülstruktur von 23. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Zr1-Cpⁱ, 2.227(1); Zr1-Cl1, 2.446(1); Zr1-Cl2, 2.470(1); Zr1-Cl3, 2.461(1); Zr1-Cl4, 2.475(1); P1-C1, 1.799(3); P1-C10, 1.779(4); P1-N1, 1.626(3); P1-N2, 1.641(3); C1-C2, 1.438(5); C1-C5, 1.437(5); C2-C3, 1.408(5); C3-C4, 1.423(5); C4-C5, 1.407(5); Cpⁱ-Zr1-Cl1, 107.8(1); Cpⁱ-Zr1-Cl2, 106.5(1); Cpⁱ-Zr1-Cl3, 115.9(1); Cpⁱ-Zr1-Cl4, 108.3(1); C1-P1-C10, 110.8(2); C1-P1-N1, 103.6(2); C1-P1-N2, 114.4(2); P1-C1-Zr1-Cl3, 13.0(2).

Die räumliche Nähe spiegelt sich in einem P1-C1-Zr1-Cl3 -Torsionswinkel von nur $13.0(2)^\circ$ wider. Die Zr-Cl -Bindungen (2.446(1) - 2.475(1) Å) weisen Längen auf, die an der unteren Grenze des

Bereichs liegen, der für Zirkonium-Halbsandwich-Chlorido-Komplexe gefunden wurde.^p Dies zeigt, dass der formal monoanionische Cp-Ring eine leicht schwächere Bindung zum Zirkoniumatom eingeht als es Cp-Anionen vermögen. Die η^5 -Koordination des Cp-Ringes resultiert in sehr ähnlichen C_{Cp} -Zr1-Bindungslängen von 2.500(3) - 2.557(3) Å und einer Cp^i -Zr1-Bindungslänge von 2.227(1) Å. Letztere ist aufgrund der geringfügig höheren LEWIS-Acidität des $ZrCl_4$ -Fragments marginal kürzer als in dem LEWIS-Säure-Base-Addukt **22**. Die Erhöhung des zwitterionischen Charakters der P-Cp-Bindung ($d = 1.799(3)$ Å) geht einher mit einer Verlängerung dieser Bindung im Vergleich zum freien Liganden **7** ($d(P-Cp) = 1.720(2)$ Å). Der gesteigerte aromatische Charakter des Cp-Ringes ist außerdem an einer geringeren Bindungslängenvarianz der C_{Cp} - C_{Cp} -Bindungen ersichtlich (1.407(5) - 1.438(5) Å).^q Zur Stabilisierung der positiven Partialladung am Phosphoratom werden stärkere Bindungen zu den Substituenten am Phosphoratom ausgebildet. So betragen die P1-N1/2-Bindungslängen 1.626(3) bzw. 1.641(3) Å und die P1-C10-Bindungslänge 1.779(4) Å.^q

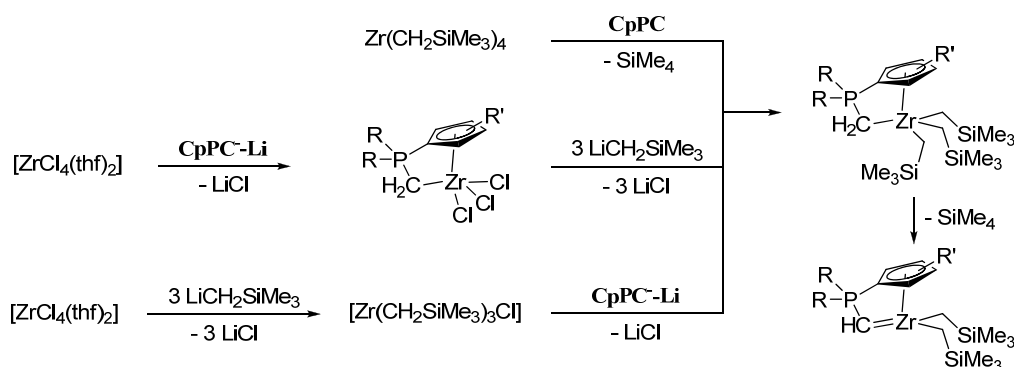
3.3.2 Darstellung von CpPC-Trimethylsilylmethylkomplexen des Zirkoniums

Constrained-geometry-Komplexe des Zirkoniums haben sich als potentielle Präkatalysatoren für die homogene Ethen-Homo- und Copolymerisation erwiesen. Neben Methylspezies, welche oft thermisch labil und dadurch nicht für längere Zeit lagerbar sind, haben sich sterisch anspruchsvolle Alkylspezies bewährt.

Zur Darstellung von CpPC-Alkylkomplexen des Zirkoniums bieten sich unter anderen die Zugangswege an, wie sie für andere *constrained-geometry*-Komplexe beschrieben wurden.^[57, 91] Zum Einen sollte die in der Literatur oft beschriebene Alkaneliminierungsroute zum Ziel führen. Dazu werden möglichst BRØNSTEDT-acide Ligandvorläufer mit reaktiven Zirkoniumpräkursoren (z. B. $Zr(CH_2SiMe_3)_4$) umgesetzt und der gewünschte Komplex unter Alkaneliminierung gebildet (*Schema* 55 oben). Eine zweite Methode ist die Umsetzung eines metallierten Ligandvorläufers mit einem Zirkoniumhalogenid (z. B. $[ZrCl_4L_x]$) unter Salzeliminierung und anschließender Derivatisierung mit z. B. $LiCH_2SiMe_3$ (mitte). Eine dritte Methode wurde von LICHTENBERG für das CpPC-System entwickelt und kombiniert die Salz- mit der Alkaneliminierungsroute (unten).^[54a]

^p für Komplexe der generellen Formel $[Zr(C_5R_5)Cl_3L_m]$ (R = H, Me; L = Neutralligand; m = 0-2) wurden Zr-Cl-Abstände von 2.438(3) - 2.514(2) Å gefunden.^[90a-c]

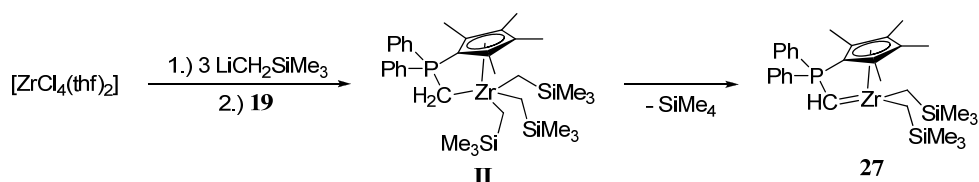
^q vgl. **7**: $d(C_{Cp}-C_{Cp}) = 1.387(2) - 1.445(2)$ Å; $d(P1-N1/2) = 1.649(2), 1.663(1)$ Å; $d(P1-C10) = 1.800(2)$ Å.



Schema 55: Mögliche Zugangswege zu CpPC-Zirkoniumalkyl-Komplexen (CpPC bzw. CpPC-Li stellen ein beliebiges Phosphorylid bzw. Lithiumphosphoniumdiylid der vorgestellten Reihe dar).

Da von LICHTENBERG schon Vorarbeiten zur kombinierten Salz-Alkan-Eliminierungsroute geleistet wurden, wurde diese Methode gewählt, um erste Versuche zur Darstellung neuer CpPC-Zirkoniumalkyl-Komplexe zu unternehmen.

LICHTENBERG erzeugte *in situ* durch Zugabe von drei Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ zu $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ in Diethylether bei 0°C den gemischten Zirkoniumchloroalkyl-Vorläufer $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}]$, der anschließend direkt mit **19**^r umgesetzt wurde. Mittels einer ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle bei 0°C beobachtete er zwei Reaktionsprodukte, wobei sich der Anteil eines Produktes beim Aufwärmen auf Raumtemperatur zugunsten des anderen verringerte bis lediglich ein einziges Reaktionsprodukt isoliert werden konnte. LICHTENBERG identifizierte die Verbindung aufgrund spektroskopischer Eigenschaften als **27** mit zweifach negativem Ligandfragment (Schema 56). Die ^{31}P -Resonanz der zweiten beobachteten Spezies ordnete er dem Produkt der LiCl -Eliminierung **II** zu, welches bei Raumtemperatur unter Tetramethylsilan-Abspaltung zu **27** weiterreagiert und nicht isoliert wurde.



Schema 56: Von LICHTENBERG untersuchte Synthese des CpPC-Alkylkomplexes **27**.

Analog zu diesem Vorgehen wurden die Lithiumphosphoniumdiylide **16**, **17** und **18** mit dem *in situ* generiertem $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}]$ umgesetzt. Auch für diese Liganden erfolgte eine selektive Reaktion. Für den sterisch anspruchsvolleren Liganden **7** verlief eine analoge Umsetzung mit *in situ* generiertem Lithiumsalz jedoch unselektiv zu sechs nicht identifizierbaren Spezies.^s

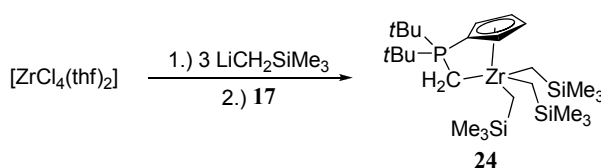
Zirkonium-Alkylkomplexe mit monoanionischem CpPC-Ligandfragment

Die Reaktion des Lithiumphosphoniumdiylids **17** mit $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}]$ verlief bei tiefen Temperaturen ($< 0^\circ\text{C}$) unter Eliminierung von LiCl selektiv zur Verbindung **24**, womit der Beweis erbracht ist, dass es sich bei der von LICHTENBERG beobachteten intermediären Spezies um das

^r **19** = $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}]_2$

^s mittels ^{31}P -NMR-Reaktionskontrolle ermittelt.

Produkt der Salzeliminierung handelt (Schema 57). Bei Temperaturen von über 0 °C erfolgt zunehmend die Bildung von verschiedenen Nebenprodukten, welche nicht identifiziert werden konnten. **24** ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich sowohl in Lösung als auch im Feststoff langsam bei Raumtemperatur. Die Lagerung muss deshalb stets bei -30 °C erfolgen. Die thermische Labilität lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass der unsubstituierte Cp-Ring das reaktive Zirconiumzentralatom nicht ausreichend abschirmt und so inter- oder intramolekulare Nebenreaktionen möglich sind. So konnte von SCHMIDBAUR *et al.* für das ebenfalls thermisch labile *t*Bu₃PCH₂ thermische Zersetzung zu Isobuten und *t*Bu₂PMe beobachtet werden.^[92]



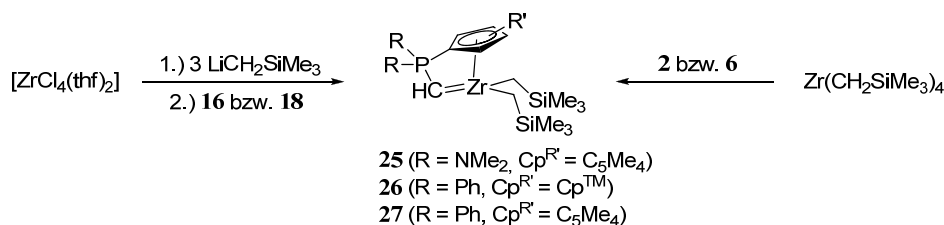
Schema 57: Darstellung des CpPC-Trialkylkomplexes **24** über Salzeliminierung.

24 ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich. Es zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆ eine Resonanz bei 45.9 ppm. Damit zeigt die Verbindung eine chemische Verschiebung zwischen der für das Phosphorylid **4** (30.7 ppm in C₆D₆) und dem Lithiumphosphoniumdiylid **17** (51.0 ppm in C₆D₆/THF-d₈ 5:1). Neben den Ligandsignalen werden keine weiteren koordinierenden Donormoleküle beobachtet. Die Methylengruppe wird als Dublett bei -0.13 ppm mit einer ²J_{HP}-Kopplungskonstanten von 7.2 Hz beobachtet. Im Vergleich zu **4** bedeutet dies eine ähnliche Hochfeldverschiebung wie sie bei der Deprotonierung zum Lithiumphosphoniumdiylid **17** beobachtet wurde. Im ¹³C-NMR-Spektrum wird im Gegensatz dazu eine Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms der Methylengruppe zu 11.9 ppm und eine geringere ¹J_{CP}-Kopplungskonstante von 21.9 Hz beobachtet (vgl. **4**: d(CH₃) = 1.4 ppm, ¹J_{CP} = 55.9 Hz). Die geringe ¹J_{CP}-Kopplungskonstante lässt auf eine Koordination der Methylengruppe an das Zirconiumatom schließen. So wurden in den Komplexen [Zr{(CH₂)₂PMe₂}(C₅H₅)₂R] (R = H, Cl)^[27b] und [Zr₂(μ-C-PMe₃)₂{(CH₂)₂PMe₂}₄]^[19c] für die nachweislich koordinierenden CH₂-Gruppen deutlich geringere Werte der ¹J_{CP}-Kopplungskonstanten gefunden als in dem freien Me₃PCH₂.^[72] Die Resonanz für das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Ringes ist gegenüber dem freien Ylid ebenfalls ins Tieffeld verschoben (δ_C = 88.8 ppm) und zeigt eine geringere ¹J_{CP}-Kopplungskonstante (¹J_{CP} = 86.0 Hz), was analog zu den zuvor gemachten Schlussfolgerungen eine Erhöhung der Ladungsseparation P^{δ+}-Cp^{δ-} und damit einen erhöhten aromatischen Charakter des Cp-Ringes bedeutet. Daraus lässt sich ableiten, dass sowohl der Cp-Ring als auch die ylidische Methylengruppe an das Zirconiumatom koordinieren. Damit ist **24** der erste charakterisierte Zirconiumkomplex mit einem chelatisierendem Ylidliganden, dessen koordinierende Gruppen aus einem Cp-Fragment und einer ylidischen Methylengruppe bestehen. Die Methylenprotonen der drei Alkylgruppen am Zirconiumatom geben ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 1.13 ppm. Die Methylenkohlenstoffatome besitzen eine chemische Verschiebung von 56.0 ppm und spalten aufgrund

einer $^3J_{CP}$ -Kopplung zu einem Dublett auf ($^3J_{CP} = 2.6$ Hz). Die Trimethylsilylreste erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum bei 0.39 ppm bzw. im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 4.1 ppm.

Zirconium-Alkylkomplexe mit dianionischem CpPC-Ligandfragment

Unter analogen Bedingungen wie für das Lithiumphosphoniumdiylid **17** wurden Reaktionen mit den Lithiumphosphoniumdiyliden **16** und **18** durchgeführt. Bei Reaktionskontrollen von Reaktionslösungen, deren Temperaturen noch unter 0 °C lagen, konnten analoge Beobachtungen gemacht werden, wie sie von LICHTENBERG für **19** beschrieben wurden. So konnten auch für **16** und **18** jeweils eine intermediär entstehende Spezies beobachtet werden, welche jedoch nicht isoliert werden konnte. Stattdessen konnten nach Erwärmen auf Raumtemperatur und anschließender Aufarbeitung die äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen CpPC-Zirconium-Alkylkomplexe **25** und **26** in Ausbeuten von 47% bzw. 42% erhalten werden.



Schema 58: Darstellung der CpPC-Dialkylkomplexe **25-27** durch kombinierte Salz- und Alkaneliminierung bzw. Alkaneliminierung.

Für **2** und **6** wurde ein weiterer Zugangsweg zu Alkylkomplexen mit dianionischen CpPC²⁻-Ligandfragmenten erfolgreich untersucht. So konnten diese Phosphorylide unter harschen Bedingungen in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und THF im Verhältnis 5:1 bei 80 °C mit Zr(CH₂SiMe₃)₄ zu **25** bzw. **27** umgesetzt werden. Nach Umkristallisieren aus Hexan konnten diese Verbindungen sogar in höherer Ausbeute als zuvor dargestellt werden. Als Zwischenstufe der Reaktion wird eine Präkoordination des Ylidliganden an den Metallvorläufer angenommen, was durch die beobachtete Adduktbildung der LEWIS-basischen Liganden mit LEWIS-sauren Metallvorläufern wie z. B. in **22** unterstützt wird. Dass eine solche Präkoordination auch an dem sterisch schwer zugänglichen Zr(CH₂SiMe₃)₄ möglich ist, wird durch die Isolierung des Addukts [Zr(dmpe)(CH₂SiMe₃)₄] (dmpe = Bisdimethylphosphinoethan) bestätigt.^[93] Für die Phosphorylide **5**, **7**, **11** und **13** konnte unter analogen Bedingungen kein oder nur langsamer unselektiver Umsatz festgestellt werden. Die Ursache dafür ist in einer geringeren LEWIS-Basizität (**5** und **13**) bzw. einem größeren sterischen Anspruch (**7** und **11**) der Liganden zu finden.

Im Gegensatz zur ersten Deprotonierung zum Lithiumphosphoniumdiylid, welche eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum bewirkt, werden nach zweifacher Deprotonierung und Koordination an ein Zirconiumatom Resonanzen in C₆D₆ bei 31.0 ppm (**25**) bzw. -6.7 ppm (**26**) beobachtet, die im Vergleich zu den freien Phosphoryliden stark ins Hochfeld verschoben vorliegen. Die ylidischen Methinprotonen erscheinen als charakteristische Dubletts, die

mit chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 6.14$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz) (**25**) bzw. $\delta_{\text{H}} = 6.59$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 6.4$ Hz) (**26**) stark ins Tieffeld verschoben sind. Die entsprechenden Kohlenstoffatome zeigen ebenfalls eine Verschiebung ins Tieffeld und werden bei $\delta_{\text{C}} = 119.3$ ppm ($^2J_{\text{CP}} = 63.1$ Hz) (**22**) bzw. $\delta_{\text{C}} = 116.8$ ppm ($^2J_{\text{CP}} = 27.5$ Hz) (**26**) beobachtet. Für Phosphoniumalkyliden-Zirkoniumkomplexe der allgemeinen Form $[\text{Zr}\{\text{CH-PR}_2\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{R}^{\text{'}}]$ wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen in einem ähnlichen Bereich beobachtet,^t was den von LICHTENBERG postulierten und in *Schema 58* dargestellten mononuklearen Koordinationsmodus des zweifach deprotonierten Phosphorylids unterstützt. Die Resonanzen der Kohlenstoffatome in 1-Position des Cp-Ringes werden im Vergleich zu den freien Ylidliganden ins Tieffeld verschoben. Die Verschiebung ist jedoch nicht so deutlich wie die durch die erste Deprotonierung hervorgerufene. Daraus lässt sich schließen, dass der P-Cp-Doppelbindungscharakter aufgrund einer starken PCHZr-Wechselwirkung weniger vermindert wird, als es bei den Lithiumphosphoniumdiyliden der Fall ist.

Zum Beweis des vorgeschlagenen Koordinationsmodus, wurden **25**, **26** und das von LICHTENBERG erstmals dargestellte **27** mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht. Geeignete Einkristalle konnten jeweils aus einer Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

25 und **26** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ bzw. $P2_1/n$ mit jeweils vier kristallographisch äquivalenten Komplexmolekülen pro Einheitszelle. **27** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle wobei vier der sechs Methylgruppen der Me_3Si -Einheiten fehlgeordnet sind. In *Abbildung 13* sind die Molekülstrukturen der drei Verbindungen dargestellt. In *Tabelle 2* sind ausgewählte Strukturparameter gegenüber gestellt.

Die Zirkoniumatome werden in Form von verzerrten Tetraedern von den CpPC^{2-} -Liganden und zwei Alkylgruppen koordiniert. Die CpPC^{2-} -Liganden binden als Chelat-Ligand über den Cp-Ring in η^5 -Koordination und über die ylidischen Methingruppen, was zu einer nahezu planaren C1-P1-C10/13-Zr1-Einheit ($\angle(\text{C1-P1-C10/13-Zr1}) = 0.3(2) - 1.4(2)^\circ$) führt. Dieser chelatisierende Koordinationsmodus eines dianionischen Phosphorylids mit zwei unterschiedlichen Donorfragmenten ist zuvor nicht beobachtet worden und belegt eindeutig die isolobale Analogie zwischen CpSiN^{2-} - und CpPC^{2-} -Liganden. Die kurzen Zr1-C10/13-Bindungslängen von 2.12 - 2.13 Å zeugen von hohem Mehrfachbindungscharakter. Sie sind kürzer als in den vergleichbaren Phosphoniumalkyliden-Verbindungen des Zirkoniums $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_2\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{R}^{\text{'}}]^{\text{u}}$ und $[\text{Zr}_2(\mu\text{-C-PMe}_3)_2\{(\text{CH}_2)_2\text{-PMe}_2\}_4]^{\text{v}}$. Im Vergleich zu Zirkoniumalkyliden-Verbindungen wie dem von FRYZUK beschriebenen $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2\}\text{CHPh}]$ ($d(\text{Zr-CHPh}) = 2.024(4)$ Å)^[94] sind sie jedoch signifikant länger.

^t R = Me, R' = Cl: $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}) = 5.52$ ppm, $^2J_{\text{HP}} = 10$ Hz; $\delta_{\text{C}}(\text{PCH}) = 122.6$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 29.2$ Hz;^[27b] R = Ph, R' = Ph: $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}) = 5.65$ ppm, $^2J_{\text{HP}} = 12.2$ Hz; $\delta_{\text{C}}(\text{PCH}) = 106.2$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 28.2$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 117$ Hz.^[28b]

^u R' = Ph: $d(\text{Zr-CHP}) = 2.157(4)$ Å;^[28b] R' = Cl: $d(\text{Zr-CHP}) = 2.152(8)$ Å.^[27a]

^v $d(\text{Zr-CPMe}_3) = 2.155(4)$ Å, $d(\text{Zr}((\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2)) = 2.451(4)$ - $2.617(5)$ Å.^[19c]

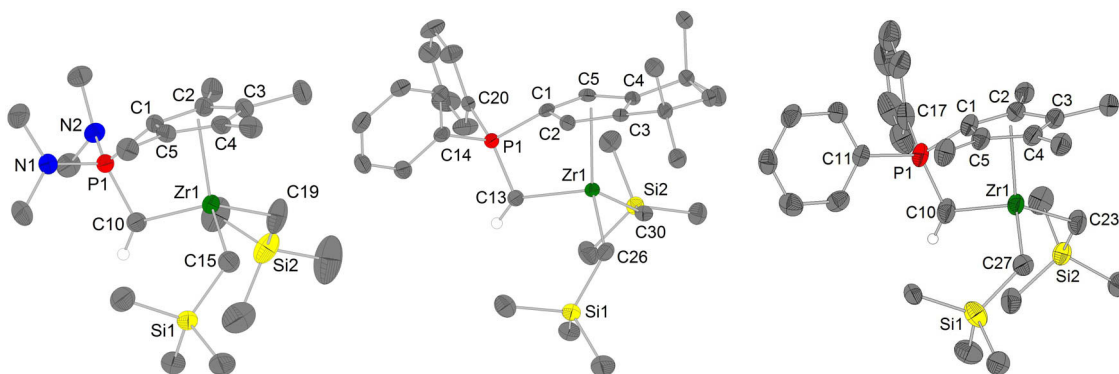


Abbildung 13: Molekülstrukturen von **25** (links), **26** (mitte) und **27** (rechts, zur besseren Übersicht ist jeweils nur eine der zwei fehlgeordneten Me_3Si -Gruppen dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **25**: Zr1-C1-5, 2.460(2)-2.571(2); Zr1-C15, 2.265(2); Zr1-C19, 2.273(2); P1-N1, 1.663(2); P1-N2, 1.679(2); C1-C2, 1.442(3); C1-C5, 1.441(3); C2-C3, 1.407(3); C3-C4, 1.428(3); C4-C5, 1.406(3); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C10}$, 100.6(1); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C15}$, 116.9(1); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C19}$, 113.6(1); P1-C10-Zr1, 101.9(1); **26**: Zr1-C1-5, 2.458(2)-2.663(3); Zr1-C26, 2.256(3); Zr1-C30, 2.245(3); P1-C14, 1.8112(3); P1-C20, 1.813(3); C1-C2, 1.432(4); C1-C5, 1.431(4); C2-C3, 1.416(4); C3-C4, 1.403(4); C4-C5, 1.414(4); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C13}$, 100.0(1); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C26}$, 119.3(1); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C30}$, 120.0(1); P1-C13-Zr1, 101.8(2); **27**: Zr1-C1-5, 2.458(2)-2.663(3); Zr1-C23, 2.268(3); Zr1-C27, 2.266(4); P1-C11, 1.827(3); P1-C17, 1.819(4); C1-C2, 1.442(4); C1-C5, 1.438(4); C2-C3, 1.410(4); C3-C4, 1.434(5); C4-C5, 1.404(4); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C10}$, 100.2(1); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C23}$, 117.0(1); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C27}$, 117.1(1); P1-C10-Zr1, 102.2(2).

Die P-CH-Bindungen sind deutlich kürzer als für typische P-C-Einfachbindungen zu erwarten ist.^[95] Dies lässt auf einen signifikanten P-C-Doppelbindungscharakter und damit eine Delokalisierung der Elektronendichte über die PC(H)Zr-Einheit schließen. Die drei Strukturen zeichnen sich insbesondere durch sehr lange P-Cp-Bindungen aus ($d(\text{P-Cp}) = 1.792(3) - 1.802(2) \text{ Å}$). Während diese Bindung in den freien Phosphoryliden als P-C-Bindung mit hohem Doppelbindungscharakter identifiziert werden konnte, lassen sich diese Bindungen in **25**, **26** und **27** eher als Einfachbindungen zwischen einem Phosphoratom und einem aromatischem System beschreiben (z. B. in **27**: $d(\text{P1-C1}) = 1.800(3) \text{ Å}$ vs. $d(\text{P1-C11}) = 1.827(3) \text{ Å}$).

Tabelle 2: Vergleich ausgewählter struktureller Parameter von **25**, **26** und **27**.

	25	26	27
$d(\text{Cp}^i\text{-Zr1}) / \text{Å}$	2.219(1)	2.265(1)	2.222(2)
$d(\text{Zr1-CH}) / \text{Å}$	2.122(2)	2.128(3)	2.125(3)
$d(\text{P1-Cp}) / \text{Å}$	1.802(2)	1.792(3)	1.800(3)
$d(\text{P1-CH}) / \text{Å}$	1.669(2)	1.684(3)	1.674(4)
$\angle(\text{Cp}^i\text{-P1-C10/13}) / ^\circ$	88.9(1)	89.7(1)	88.7(1)
$\angle(\text{C1-P1-C10/13-Zr1}) / ^\circ$	1.4(1)	0.3(2)	1.4(2)

Die Koordination des Cp-Fragments an das Zentralatom erfolgt in einem unsymmetrischen η^5 -Koordinationsmodus, was aus den leicht variierenden $\text{C}_{\text{Cp}}\text{-Zr}$ -Abständen ersichtlich wird (z. B. 2.458(2)-2.663(3) Å für **27**). Dies kann auf den sterische Zwang der gespannten Chelatkoordination zurückgeführt werden. Die dennoch starke Koordination des Cp-Fragments ist daran ersichtlich, dass

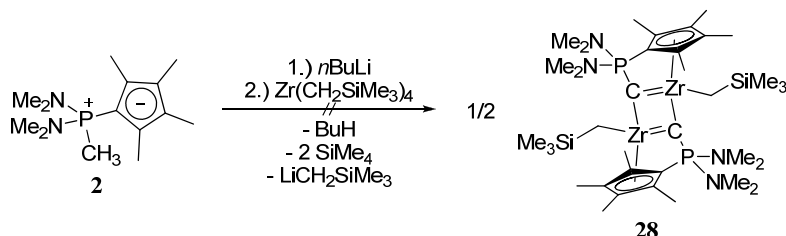
die beobachteten Werte für den Zr-Cpⁱ-Abstand mit Werten von 2.219(1) bis 2.265(1) Å in dem Bereich liegen, der für Zirconocendialkylkomplexe berichtet wurde.^[96] Die Spannung der Chelatkoordination ist einerseits an den sehr spitzen P-C10/13-Zr1-Winkeln von 102° (vgl. <(P-CH-P) = 137.7(2)° für [Zr{CH-PPh₂}(C₅H₅)₂Ph]),^[28b] andererseits an den kleinen Bisswinkeln der Liganden von < 90° zu erkennen. Aus diesem Grund können diese Verbindungen als die drei ersten vollständig charakterisierten CpPC-*Constrained-Geometry*-Komplexe des Zirkoniums bezeichnet werden.^[57a]

Trotz des sehr gespannten Systems sind die Komplexe **25-27** unerwartet thermisch stabil. So können die Verbindungen ohne erkennbare Zersetzungserscheinungen unter inerter Atmosphäre bei Raumtemperatur über Monate hinweg gelagert werden. **25** wurde in einem Experiment im Ölbad bei 100 °C im Feinvakuum für 10 Minuten aufgeschmolzen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bildete sich erneut ein Feststoff, der dem Augenschein nach nicht von der Ausgangssubstanz unterscheidbar war. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde eine Zersetzung von < 5% beobachtet. Die Zersetzung erfolgte unselektiv und führte zu mehreren nicht identifizierbaren Produkten.

Zirkonium-Alkylkomplexe mit trianionischem CpPC-Ligandfragment

Da gezeigt werden konnte, dass **25** auch bei hohen Temperaturen unerwartet stabil ist und es nicht zu einer selektiven dritten Deprotonierung des Ligandgerüsts unter Tetramethylsilanabspaltung kommt, wurde untersucht, ob die Darstellung eines Komplex mit trianionischem CpPC³⁻-Ligandfragment auf einem anderen Weg als der thermischen Zersetzung von **25** möglich ist.

Die Abstraktion des verbliebenen ylidischen Protons in **25** sollte mit einer starken Base erfolgen, jedoch fehlt in **25** eine typische „Abgangsgruppe“ um den Ladungsaustausch sicherzustellen. Als mögliche Folge sollte sich dabei ein At-Komplex der Form Li⁺[Zr{C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂] bilden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Umsetzung von Zr(CH₂SiMe₃)₄ mit einem reaktiveren Ligandfragment. Darum sollte der Vorläufer mit dem Lithiumphosphoniumdiylid **16** umgesetzt werden. Jedoch besteht auch bei dieser Variante die Möglichkeit der Bildung des zuvor beschriebenen At-Komplexes.



Schema 59: Versuch der Darstellung einer Zirkoniumalkylspezies mit trianionischem CpPC³⁻-Ligandmotiv.

Umsetzungen von **25** mit den starken Basen Butyllithium und Trimethylsilylmethylolithium verliefen sehr unselektiv. Die zweite Möglichkeit der Umsetzung von Zr(CH₂SiMe₃)₄ mit **16** verlief in Diethylether bei Raumtemperatur recht selektiv. So konnte bei -30 °C ein gelblicher Feststoff auskristallisiert werden. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie konnten zwei phosphorhaltige Spezies mit chemischen Verschiebungen von 18.8 ppm (77%) und 67.5 ppm (23%) identifiziert werden. Das

Protonen-NMR-Spektrum dieser Substanz zeigte Signale der nicht reagierten Ausgangsstoffe **16** und $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ neben einer neuen Verbindung. Die neue Verbindung zeigte kein charakteristisches Signal eines ylidischen Protons. Außerdem handelte es sich um eine C_s -symmetrische Verbindung, da nur ein Signal für die Me_2N -Gruppen und zwei Signale der Methylgruppen am Cp-Ring beobachtet wurden. Dies lässt auf die Bildung des vermuteten At-Komplexes $\text{Li}^+[\text{Zr}\{\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]^-$ schließen. So konnte ein Protonensignal bei 0.30 ppm zwei Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden. Eine genaue Zuordnung der Protonensignale gelang aufgrund von Überlagerungen der Signale der verschiedenen Substanzen nicht. Jedoch konnte eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse an einem Einkristall dieser Probe durchgeführt werden. Diese offenbarte jedoch nicht den erwarteten At-Komplex, sondern die dinukleare Verbindung **28** mit trianionischem Ligandfragment (*Schema 59*). Aufgrund der spektroskopischen Daten kann jedoch davon ausgegangen werden, dass dies kein Abbild der Gesamtzusammensetzung der Probe ist. Es gelang nicht **28** auf anderem Wege zu generieren.

28 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei identischen dimeren Einheiten in der Einheitszelle. Die Molekülstruktur von **28** ist in *Abbildung 14* dargestellt.

Die Koordinationssphäre des Zirconiumatoms kann als stark verzerrter Tetraeder aufgefasst werden, wobei beide CpPC^{3-} -Ligandfragmente den oberen Halbraum abdecken, während beide Alkylgruppen in entgegengesetzte Richtung weisen. Die starke Verzerrung ist auf den gespannten Zr_2C_2 -Vierring zurückzuführen, der mit Zr1-C10/28-Zr2 -Winkeln von $91.7(1)/91.8(1)^\circ$ und $\text{C10/28-Zr1/2-C28/10}$ -Winkeln von je $87.0(1)^\circ$ einem Rechteck ähnelt. Der Diederwinkel der von Zr1-C10-Zr2 bzw. Zr1-C28-Zr2 aufgespannten Flächen beträgt 17.2° . Die von beiden Cp-Ringen aufgespannten Flächen besitzen einen Diederwinkel von 72.7° . Die Bindungslängen von C10 bzw. C28 weisen sowohl innerhalb des Zr_2C_2 -Ringes als auch zu den Phosphoratomen Ähnlichkeiten zu dem von RICE *et al.* beschriebenen $[\text{Zr}_2(\mu\text{-C-PMe}_3)_2\{(\text{CH}_2)_2\text{-PMe}_2\}_4]$ auf.^[19c] Jedoch werden in Letzterem nahezu symmetrische C-Zr-Bindungen ($2.155(4) - 2.158(4) \text{ \AA}$) beobachtet, während in **28** das Kohlenstoffatom eine etwas stärkere ($2.131(3) - 2.130(3) \text{ \AA}$) und eine etwas schwächere ($2.204(3) - 2.200(2) \text{ \AA}$) C-Zr-Bindung ausbildet. Diese liegen damit knapp unter bzw. über den Werten, die für Phosphoniumalkyliden-Verbindungen berichtet wurden, und beträchtlich über den gefundenen Wert für einen Zirconiumalkyliden-Komplex.^[94] Aufgrund der gespannten Koordination wird die stärkere Bindung zu dem Zirconiumatom ausgebildet, welches von dem Cp-Ring der jeweils anderen Molekülhälfte koordiniert wird. In $[\text{Zr}_2(\mu\text{-C-PMe}_3)_2\{(\text{CH}_2)_2\text{-PMe}_2\}_4]$ besitzt das verbrückende Phosphorylid eine vergleichbare C-P-Bindungslänge wie im freien Me_3PCH_2 ($1.688(4)$ vs. $1.678(2) \text{ \AA}$).^[97]

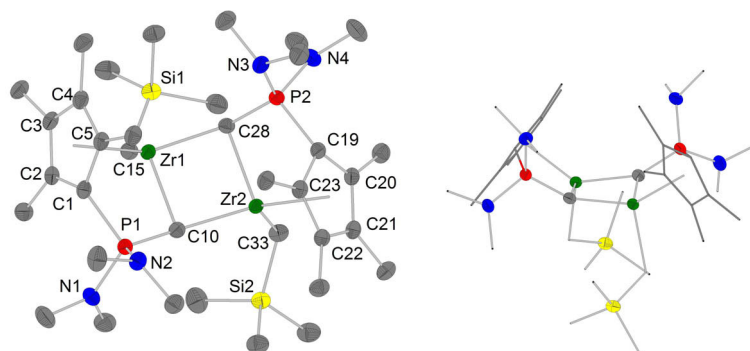


Abbildung 14: Molekülstruktur von **28** (links) und Darstellung der Halbraumabdeckung der CpPC-Liganden (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /° (Da für analoge Bindungslängen und -winkel vergleichbare Werte beobachtet werden, sind der übersichtshalber nur Werte einer Molekülhälfte wiedergegeben): Zr1-Cpⁱ, 2.247(1); Zr1-C10, 2.204(3); Zr1-C28, 2.131(3); Zr1-C15, 2.319(3); P1-C1, 1.803(3); P1-C10, 1.681(3); P1-N1, 1.665(2); P1-N2, 1.680(2); C1-C2, 1.443(4); C1-C5, 1.448(4); C2-C3, 1.408(4); C3-C4, 1.419(4); C4-C5, 1.409(4); Cpⁱ-Zr1-C10, 102.6(1); Cpⁱ-Zr1-C28, 136.9(1); Cpⁱ-Zr1-C15, 109.6(1); C10-Zr1-C28, 87.0(1); Zr1-C10-Zr2, 91.7(1); P1-C10-Zr1, 96.3(1); P1-C10-Zr2, 152.9(2); C1-P1-C10-Zr1, 5.1(1).

In **28** beträgt die C-P-Bindungslänge 1.681(3) Å. Die Bindungsordnungen der Bindungen sind damit gleich und entsprechend sollte es sich bei P1-N1/2 bzw. P1-C1 in **28** um Einfachbindungen handeln. Dies wird durch eine P1-C1-Bindungslänge von 1.803(3) Å bestätigt, die einer Bindung eines Phosphoratoms zu einem aromatischen Rest gleicht. Damit einhergehend ist die Bindungslängenvarianz innerhalb des Cp-Ringes deutlich gegenüber lokalisierten C-C-Doppel- und Einfachbindungen verringert.

3.3.3 Darstellung von CpPC-Benzylkomplexen des Zirkoniums

Neben Alkylkomplexen des Zirkoniums wurden in der Vergangenheit Benzylkomplexe ausführlich untersucht und ihre potentielle Anwendung als Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation evaluiert.^[98] Benzylliganden zeichnen sich darüber hinaus durch variable Koordinationsmöglichkeiten aus. So wurden in der Literatur Zirkoniumbenzylkomplexe mit Haptizitäten von bis zu sieben beschrieben.^[99] Aus diesem Grund wurde angestrebt CpPC-Benzylkomplexe des Zirkoniums darzustellen und zu charakterisieren.

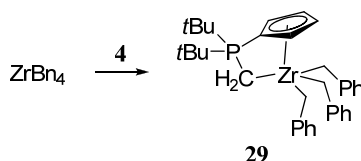
Nach den erfolgreichen Synthesen einiger CpPC-Alkylkomplexe durch Alkaneliminierung wurden die Phosphorylide **2**, **4**, **5** und **6** mit dem reaktiven Präkursor ZrBn₄ umgesetzt.^w

Zirkonium-Benzylkomplexe mit monoanionischem CpPC-Ligandfragment

Die Umsetzung von **4** mit ZrBn₄ erfolgte unter recht milden Bedingungen in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und THF im Verhältnis 5:1. Es wurde zunächst für 16 h bei Raumtemperatur und daraufhin 5 h bei 50 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt worden war, wurde der Rückstand aus Toluol umkristallisiert, um als Produkt

^w Da die Reinheit des Präkursors entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität hat, wurde ZrBn₄ für einige Synthesen *in situ* aus BnK und [ZrCl₄(thf)₂] dargestellt.

den Benzyl-Komplex **29** mit monoanionischem CpPC²⁻-Ligandfragment zu erhalten (*Schema 60*). Die Verbindung ist wie die entsprechende Trialkylspezies **24** thermisch instabil, was die Ausbeute von 48% erklärt und ein besonderes Fingerspitzengefühl in der Reaktionsführung erfordert.



Schema 60: Darstellung des Benzylkomplexes 29 durch Toluoleliminierung.

29 erscheint im ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆ als ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 45.9 ppm und zeigt damit exakt die gleiche Verschiebung wie der analoge Alkylkomplex **24**. Die Signale im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum weisen ebenfalls vergleichbare Charakteristika auf. So zeigt die ylidische Methylengruppe im Protonen-NMR-Spektrum eine Dublett bei -0.05 ppm (²J_{HP} = 7.2 Hz), im Kohlenstoff-NMR-Spektrum ein ins Tieffeld verschobenes Dublett bei 10.3 ppm, dessen ¹J_{CP}-Kopplungskonstante mit 24.8 Hz eine ähnliche Größe aufweist wie sie im Lithiumphosphoniumdiylid **17** gefunden wurde. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes (δ_C = 86.6 ppm, ¹J_{CP} = 83.5 Hz) ist im Vergleich zum freien Phosphorylid **4** leicht ins Tieffeld verschoben und besitzt eine geringere ¹J_{CP}-Kopplungskonstante, die auf eine erhöhte P^{δ+}-Cp^{δ-}-Ladungstrennung aufgrund der Koordination des Cp-Ringes an das Zirkoniumatom schließen lässt. Die drei Benzylreste zeigen sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum ein einzelnes Signal bei δ_H = 3.00 ppm bzw. δ_C = 70.9 ppm. Dabei wird die Resonanz im ¹³C-NMR-Spektrum in einem Bereich beobachtet, der zuvor für Benzylspezies des Zirkoniums beobachtet wurde.^[100] Das Protonensignal hingegen ist im Vergleich zu bekannten Benzylkomplexen sehr weit tieffeldverschoben.^x

Um die in Lösung vermutete chelatisierende Koordination des CpPC-Liganden an das Zirkoniumatom zumindest im Festkörper zu belegen, wurde eine einkristalline Probe der Verbindung **29**, erhalten aus einer Lösung in Toluol bei -30 °C, röntgenkristallographisch untersucht. **29** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei identischen Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in *Abbildung 15* dargestellt.

Die Festkörperstruktur von **29** belegt eindeutig die Fähigkeit des monoanionischen CpPC⁻-Ligandfragments, einen chelatisierenden Koordinationsmodus zu verwirklichen. In der als leicht verzerrte trigonale Bipyramide zu bezeichnenden Koordinationssphäre des Zirkoniums besetzen der Cp-Ring und ein Benzylsubstituent die apikalen Positionen (<(Cpⁱ-Zr1-C22) = 171.6(1)°). Die äquatorialen Positionen werden von zwei Benzylsubstituenten und der ylidischen Methylengruppe besetzt. Die in der äquatorialen Ebene eingeschlossenen Winkel C6-Zr1-C15 (123.4(1)°) und C6-Zr1-

^x Für die Protonen der Methylengruppen zirkoniumgebundener Benzylgruppen werden in der Regel Resonanzen im Bereich von 1.38 bis 2.23 ppm beobachtet.^[100]

C29 ($119.4(1)^\circ$) besitzen Werte in der Nähe des idealen Winkels von 120° . Der C15-Zr1-C29-Winkel ist mit $109.1(1)^\circ$ jedoch spitzer als das Ideal, was darauf zurückzuführen ist, dass C15 und C29 durch den Cp-Ring aus der äquatorialen Ebene in Richtung C22 gedrängt werden. Deutlich wird dies an dem $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C6}$ -Winkel von $92.9(1)^\circ$ im Vergleich zu den $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C15/29}$ -Winkeln von $104.2(1)$ bzw. $102.1(1)^\circ$, die deutlich mehr von dem Idealwert von 90° abweichen. Der Cp-Ring bindet in einer unsymmetrischen η^5 -Koordination an das Zirkoniumatom ($d(\text{Zr1-C1-5}) = 2.538(2) - 2.646(2) \text{ \AA}$), wobei die längsten Bindungsabstände zwischen Zr1 und C3/4 beobachtet werden. Dies lässt sich mit der räumlichen Nähe des Cp-Ringes zu den Phenylringen der Benzylreste erklären.

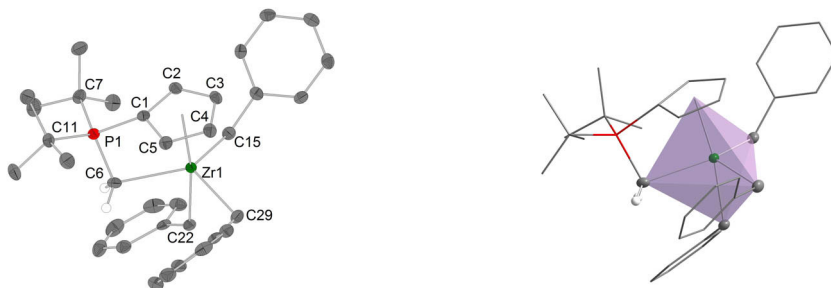


Abbildung 15: Molekülstruktur von **29** (links) und Darstellung des trigonal-bipyramidalen Koordinationsmodus. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Zr1-Cpⁱ, 2.281(1); Zr1-C6, 2.400(2); Zr1-C15, 2.301(2); Zr1-C22, 2.364(2); Zr1-C29, 2.324(2); P1-C1, 1.809(2); P1-C6, 1.754(2); P1-C7, 1.861(3); P1-C11, 1.869(2); C1-C2, 1.429(3); C1-C5, 1.428(4); C2-C3, 1.401(4); C3-C4, 1.397(4); C4-C5, 1.405(3); Cpⁱ-Zr1-C6, 92.9(1); Cpⁱ-Zr1-C15, 104.2(1); Cpⁱ-Zr1-C29, 102.1(1); Cpⁱ-Zr1-C22, 171.6(1); C6-Zr1-C15, 123.4(1); C6-Zr1-C29, 119.4(1); C15-Zr1-C29, 109.1(1); C1-P1-C6-Zr1, 18.7(1); Cpⁱ-P1-C6, 88.0(1).

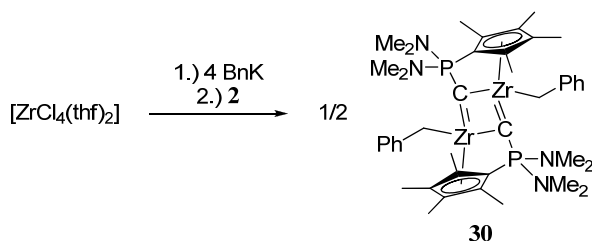
Die C-C-Bindungen innerhalb des Cp-Ringes ($1.397(4) - 1.429(3) \text{ \AA}$) lassen auf einen erhöhten aromatischen Charakter schließen. Dementsprechend ist die P-Cp-Bindungslänge mit $1.809(2) \text{ \AA}$ im Vergleich zum Phosphorylid **4** ($1.742(3) \text{ \AA}$) deutlich verlängert. Die erhöhte $\text{P}^{\delta+}\text{-Cp}^{\delta-}$ -Ladungsseparation wird durch einen erhöhten Doppelbindungscharakter der P1-C6-Bindung ($1.754(2) \text{ \AA}$) ausgeglichen, der jedoch nicht so stark wie im Lithiumphosphoniumdiylid **17** ausgeprägt ist. Mit einem P1-C6-Zr1-Winkel von $100.0(1)^\circ$ muss das Kohlenstoffatom C6 weiterhin als sp^3 -hybridisiert betrachtet werden. Die Bindung Zr1-C6 ($2.400(2) \text{ \AA}$) kann als lange Zr-C-Einfachbindung beschrieben werden. Sie ist gegenüber den Bindungen in $[\text{Zr}\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{H}]$ ($2.467(6) / 2.486(5) \text{ \AA}$)^[101] etwas verkürzt, gegenüber den Zr-CH-Bindungen in den oben vorgestellten Dialkylkomplexen **25-27** jedoch erheblich verlängert.

Die Zr-C15/22/29-Bindungslängen ($2.301(2) - 2.364(2) \text{ \AA}$) sind gegenüber dem homoleptischen ZrBn_4 ($2.248(8) - 2.293(3(2) \text{ \AA})$)^[100c] deutlich und gegenüber $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Bn}_3]$ ($2.299(8) \text{ \AA}$)^[100b] wenig verlängert, befinden sich aber durchaus im Bereich, der für Cp-Zirkoniumbenzylverbindungen beschrieben wurde.^[102] Dabei kann für die Zr1-C22-Bindung aufgrund des *trans*-ständigen Cp-Ringes ein leichter *trans*-Effekt beobachtet werden. Sowohl die Zr1-C-Ph-Winkel ($111.2(2) - 128.1(2)^\circ$) als

auch die $\text{Zr1-C}_{\text{ipso-Ph}}$ -Abstände von 3.182(2) bis 3.424(3) Å lassen auf eine η^1 -Koordination der Benzylreste schließen.^y

Zirconium-Benzylkomplexe mit trianionischem CpPC-Ligandfragment

Nach der erfolgreichen Synthese von **29** mit monoanionischem CpPC⁻-Ligandfragment wurden die Phosphorylide **2**, **5**, **6** und **11** mit ZrBn_4 umgesetzt. Da die Reaktivität von ZrBn_4 stark von dessen Reinheit abhängt, wurde die Reaktionsführung leicht variiert. Durch *in situ* Generierung von ZrBn_4 aus $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ und vier Äquivalenten Benzylkalium, konnten vergleichbare Reaktionsbedingungen gewährleistet werden. Für **2** konnte so eine reproduzierbare Synthesevorschrift ausgearbeitet werden. Für die übrigen Liganden gelang dies nicht. Es zeigte sich, dass die Reaktion des *in situ* gebildeten ZrBn_4 mit **2** nicht etwa zu einem dem Tribenzylkomplex **29** analogen Komplex sondern zu der Verbindung **30** mit trianionischem sowohl verbrückendem als auch chelatisierendem Ligandfragment führt (Schema 61).



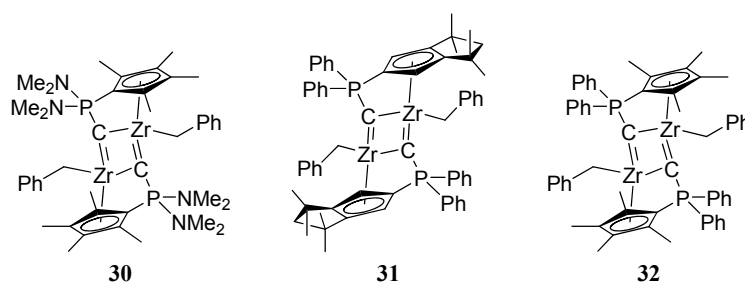
Schema 61: Darstellung von **30** durch Reaktion von *in situ* generiertem ZrBn_4 mit dem Phosphorylid **2**.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum in THF-d_8 zeigt **30** eine Resonanz mit der chemischen Verschiebung von 17.9 ppm. Dies bedeutet im Vergleich zum freien **2** eine erhebliche Hochfeldverschiebung. Das Vorliegen eines trianionischen Ligandfragments wird durch das Fehlen einer Resonanz eines ylidischen Protons belegt, welches weder im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet wird noch zu Kreuzsignalen in ^1H - ^{13}C -gekoppelten HMQC- oder HMBC-Spektren führt. Die Resonanz des entsprechenden Kohlenstoffatoms kann wie im Falle von $[\text{Zr}(\text{C}(\text{PMe}_3)\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2)_2]^{[19\text{c}]}$ nicht aufgelöst werden. Die Verbindung besitzt C_1 -Symmetrie. Bei Raumtemperatur ist die Rotation einer Me_2N -Gruppe um die P-N-Bindungsachse nicht möglich. Diese wird im ^1H -NMR-Spektrum als zwei Dubletts bei 2.31 und 2.55 ppm mit einer $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 10.0 bzw. 9.0 Hz beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein breites Signal bei 35.2 und ein Dublett bei 38.4 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz) beobachtet. Die andere Me_2N -Gruppe erscheint aufgrund von Koaleszenz im Protonen-NMR-Spektrum als breites Signal im Bereich von 2.6 bis 3.3 ppm, wodurch viele Signale überlagert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird eine sehr breite Resonanz im Bereich von 34 bis 39 ppm beobachtet. Bei -30°C spaltet das Protonensignal zu zwei Dubletts bei 2.60 und 3.15 ppm mit $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von 11.3 bzw. 11.2 Hz auf. Die Methylgruppen am Cp-Ring erscheinen als vier

^y Die Haptizität von Benzylresten wird zumeist über den M-CH₂-Ph-Winkel und der Differenz der M-C_{Ph}- und M-CH₂-Bindungslängen definiert, wobei mit steigender Haptizität der M-CH₂-Ph-Winkel und der Bindungslängenunterschied zwischen M-CH₂ und z. B. M-C_{ipso-Ph} verringert sind (z. B. η^1 : $\angle(\text{M-CH}_2\text{-Ph}) > 97^\circ$, $d(\text{M-C}_{\text{ipso-Ph}}) - d(\text{M-CH}_2) > 0.5$ Å; η^2 : $\angle(\text{M-CH}_2\text{-Ph}) \leq 97^\circ$, $d(\text{M-C}_{\text{ipso-Ph}}) - d(\text{M-CH}_2) \leq 0.5$ Å).^[100c]

verschiedene Signale. Für die diastereotopen Protonen der Methylengruppe des Benzylrestes werden als zwei Dubletts bei 1.45 und 2.45 ppm mit einer $^2J_{HH}$ -Kopplungskonstanten von 10.1 Hz beobachtet. Im aromatischen Bereich des Protonen-NMR-Spektrums werden die Protonen des Phenylringes in einem charakteristischen Aufspaltungsmuster Triplett (1 H, *p*-Ph), Dublett (2 H, *o*-Ph) und Triplett (2 H, *m*-Ph) beobachtet. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes ($\delta_c = 80.6$ ppm) erscheint ähnlich weit ins Tieffeld verschoben, wie es für die Monoalkylspezies mit trianionischem Ligandfragment **28** gefunden wurde, die $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante ist mit 130.4 Hz jedoch deutlich geringer. Dies lässt auf eine ausgeprägtere $P^{\delta+}$ - $Cp^{\delta-}$ -Ladungsseparation schließen.

Um die in *Schema 61* vorgeschlagene Strukturformel zu bestätigen, wurde eine einkristalline Probe von **30**, erhalten aus einer Lösung in Toluol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, röntgenkristallographisch untersucht. Außerdem gelang es, aus den Reaktionslösungen der unselektiven Umsetzungen der Phosphorylide **5** und **6** mit *in situ* generiertem $ZrBn_4$ Kleinstmengen an einkristallinem Material zu erhalten und röntgenkristallographisch zu untersuchen. In jeder der drei Kristallstrukturen wurde ein dinukleares Strukturmotiv der Form $[Zr\{C-PR_2-Cp^R\}Bn]_2$ gefunden (*Schema 62*).



Schema 62: Kristallographisch untersuchte CpPC-Zirkoniumbenzyl-Komplexe mit trianionischem Ligandfragment.

Die Molekülstrukturen der drei Verbindungen sind in *Abbildung 16* dargestellt. **30** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen inversionssymmetrischen dinuklearen Einheiten pro Elementarzelle, deren Bindungslängen und Winkel im Rahmen der 3σ -Grenze übereinstimmen. **31** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei inversionssymmetrischen Einheiten pro Elementarzelle, wobei die asymmetrische Einheit nur eine Hälfte dieser Einheit enthält. Zusätzlich enthält die Elementarzelle zwei Toluolmoleküle. **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle befinden sich neben zwei identischen dinuklearen Einheiten fünf fehlgeordnete Toluolmoleküle. **32** ist die einzige der drei Strukturen, die nicht über ein Inversionszentrum im Zr_2C_2 -Dimetallacyclobutenring verfügt. Dadurch unterscheidet sich die Abschirmung der Zentralatome durch den Liganden in **32** von den anderen beiden Komplexen.

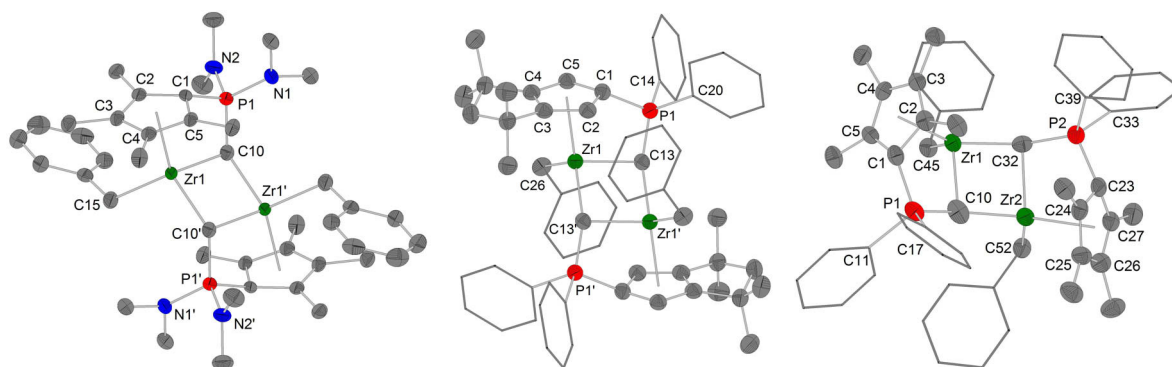


Abbildung 16: Molekülstrukturen von **30** (links), **31** (mitte) und **32** (rechts). Zur besseren Übersicht ist für **30** nur eine dinukleare Struktur der asymmetrischen Einheit abgebildet. In den Strukturen von **31** und **32** enthaltene Toluol-Moleküle sind nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel/° (da für **30** und **32** die beobachteten Werte für zwei unterschiedliche Moleküle der asymmetrischen Einheit bzw. zweier Molekülhälften, vergleichbar sind, wird jeweils nur ein Wert angegeben): **30**: Zr1-C15, 2.320(3); P1-N1, 1.674(3); P1-N2, 1.661(3); C1-C2, 1.446(4); C1-C5, 1.439(5); C2-C3, 1.411(5); C3-C4, 1.428(5); C4-C5, 1.418(4); Cpⁱ-Zr1-C10, 102.0(1); Cpⁱ-Zr1-C10[′], 132.5(1); Cpⁱ-Zr1-C15, 112.8(1); C10-Zr1-C10[′], 86.1(1); Zr1-C10-Zr1[′], 93.9(1); P1-C10-Zr1, 97.8(1); P1-C10-Zr1[′], 138.3(2). **31**: Zr1-C26, 2.327(5); P1-C14, 1.815(5); P1-C20, 1.814(5); C1-C2, 1.436(7); C1-C5, 1.435(6); C2-C3, 1.408(6); C3-C4, 1.399(7); C4-C5, 1.410(6); Cpⁱ-Zr1-C13, 101.5(1); Cpⁱ-Zr1-C13[′], 133.8(1); Cpⁱ-Zr1-C26, 110.9(1); C13-Zr1-C13[′], 86.8(2); Zr1-C13-Zr1[′], 93.2(2); P1-C13-Zr1, 96.7(2); P1-C13-Zr1[′], 144.8(3). **32**: Zr1-C45, 2.336(4); P1-C11, 1.815(4); P1-C17, 1.814(5); C1-C2, 1.468(6); C1-C5, 1.422(6); C2-C3, 1.394(6); C3-C4, 1.424(6); C4-C5, 1.398(5); Cpⁱ-Zr1-C10, 102.0(2); Cpⁱ-Zr1-C32, 140.7(2); Cpⁱ-Zr1-C45, 111.0(1); C10-Zr1-C32, 86.1(2); Zr1-C10-Zr2, 93.2(2); P1-C10-Zr1, 96.7(2); P1-C10-Zr2, 158.2(3).

In **30** und **31** stehen die von beiden Cp-Ringen aufgespannten Flächen parallel zueinander und der Zr₂C₂-Dimetallacyclobutenring ist planar. In **32** schirmen beide Phosphorylid-Liganden den gleichen Halbraum ab, so dass die Benzylsubstituenten in *cisoider* Stellung zueinander stehen, was an einem geringen C45-Zr1-Zr2-C52-Torsionswinkel von 2.8(1)° erkennbar ist. Der Diederwinkel zwischen den von den Cp-Ringen aufgespannten Flächen beträgt etwa 69°. Der Zr₂C₂-Dimetallacyclobutenring ist entlang der C10-C32-Achse um etwa 18° gewinkelt. Damit ähnelt **32** dem Monoalkylkomplex **28**, dessen Diederwinkel ca. 73° bzw. 17° betragen. Bis auf diese Eigenschaft sind sich die Molekülstrukturen von **30-32** jedoch sehr ähnlich (vgl. Tabelle 3).

Die Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms ist als verzerrter Tetraeder zu beschreiben, wobei die einzelnen Winkel aufgrund des gespannten Koordinationsmodus zum Teil stark vom idealen Tetraederwinkel abweichen (z. B. <(Cpⁱ-Zr1-C32) = 140.7(2)° in **32**). Der CpPC³⁻-Ligand koordiniert einerseits in einem unsymmetrischen η⁵-Modus über den Cp-Ring (z. B. d(Zr1-C_{Cp}) = 2.471(5) - 2.681(4) Å), andererseits über das vollständig deprotonierte Kohlenstoffatom in einer verbrückenden Funktion an das Zirkoniumatom. Der dadurch aufgespannte Zr₂C₂-Dimetallacyclobutenring zeichnet sich durch Winkel nahe 90° aus, wobei sich der Wert des Zr-C-Zr-Winkels knapp über, der Wert des C-Zr-C-Winkels knapp unter 90° befindet. Die Zr-C-Bindungen innerhalb des Vierringes sind unterschiedlich lang. So wird eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom und dem Zirkoniumatom beobachtet, welches von dem Cp-Ring des jeweils anderen Liganden koordiniert wird (z. B. d(Zr1-C10) = 2.190(3) Å vs. d(Zr1-C10[′]) = 2.123(3) Å in **30**).

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter struktureller Parameter von **30-32** und **28**.

	30	31	32	28
$d(\text{Cp}^i\text{-Zr1}) / \text{\AA}$	2.234(1)	2.266(1)	2.271(2)	2.247(1)
$d(\text{Zr1-C10/13}) / \text{\AA}$	2.190(3)	2.184(4)	2.193(5)	2.204(3)
$d(\text{Zr1-C10}^i/\text{13}^i) / \text{\AA}$	2.123(3)	2.117(5)	2.125(5)	2.131(3)
$d(\text{P1-Cp}) / \text{\AA}$	1.811(3)	1.799(4)	1.786(5)	1.803(3)
$d(\text{P1-C10/13}) / \text{\AA}$	1.695(3)	1.696(5)	1.690(5)	1.681(3)
$\angle(\text{C}_5\text{R}'_4\text{-C}_5\text{R}'_4) / ^\circ$	- ^a	- ^a	68.6	72.7
$\angle(\text{C1-P1-C10/13-Zr1}) / ^\circ$	7.3(2)	11.1(2)	5.6(2)	5.1(1)

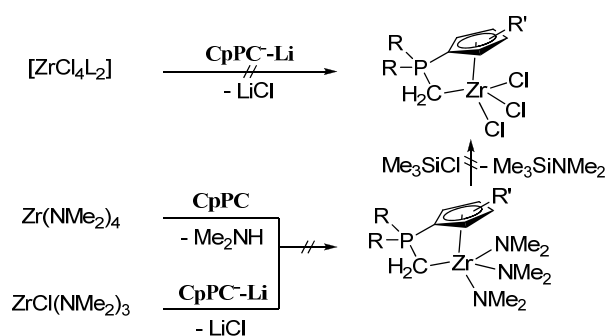
^a Aufgrund der Inversionssymmetrie stehen beide Cp-Ringe parallel zu einander.

Die Zr-C-Bindungen sind gegenüber den Phosphoniumalkylidenverbindungen wie z. B. **27** nicht signifikant verkürzt. Im Vergleich zu diesen Verbindungen sind die P-CZr-Bindungen leicht verlängert (vgl. $d(\mathbf{32}) = 1.690(5) \text{ \AA}$ vs. $d(\mathbf{27}) = 1.674(4) \text{ \AA}$), was auf eine geringere Delokalisierung der Elektronendichte über die Zr_2CP -Einheit schließen lässt. Sie befinden sich am unteren Rand des Bereichs, der für Übergangsmetallkomplexe mit Phosphoniummethyliden-Liganden beobachtet wurde und stimmen sehr gut mit den beobachteten Werten in $[\text{Zr}(\text{C-PMe}_3)\{(\text{CH}_2)_2\text{-PMe}_2\}_2]_2$ überein, in dem ebenfalls ein Phosphoniummethyliden zwischen zwei Zirconiumatome verbrückt.^[19c, 21b, 21e-g] Die Zr-C-Bindungslängen der Benzyl liganden sind gegenüber dem homoleptischen Tetrabenzylzirconium leicht verlängert, zeigen aber durchaus Werte, die im Bereich derer im CpPC-Tribenzylkomplex **29** und zuvor beobachteten Bindungslängen in Zirconiumbenzylkomplexen beobachtet wurden.^[100b, 100c, 102] Mit Zr-C-Ph-Bindungswinkeln von $117.4(3)^\circ$ bis $124.7(2)^\circ$ können Haptizitäten $\eta > 1$ ausgeschlossen werden.^y

Die Erkenntnis einer C_1 -Symmetrie von **30** in Lösung lässt darauf schließen, dass das im Festkörper beobachtete dinukleare Strukturmotiv auch in Lösung erhalten bleibt.

3.3.4 Darstellung von CpPC-Amido- und Chloridokomplexen des Zirconiums

Die Darstellung von *constrained-geometry*-Zirconiumhalogenidkomplexen erfolgt zumeist über metallierte Ligandsynthese und Tetrahalogenidvorläufer (Schema 63). Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lithiumphosphoniumdiylide dargestellt und charakterisiert. Diese sollten geeignete Reagenzien sein, um ein CpPC⁻-Ligandfragment einzuführen. Eine weitere Möglichkeit sollte die von ELFFERDING für CpPN-Komplexe angewandte zweistufige Synthese sein. Dazu wird zunächst der Ligand mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ unter Amineliminierung zum Amidokomplex umgesetzt. Dieser wird im zweiten Schritt mit Trimethylsilylchlorid zum Chlorido-Komplex umgesetzt. Zur Darstellung des Amidokomplexes bietet sich ebenfalls die Reaktion des Lithiumphosphoniumdiylids mit einem gemischten Amido-Chlorido-Präkursor des Zirconiums an.

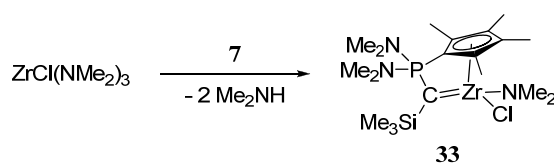


Schema 63: Untersuchte Zugangswege zu CpPC-Zirkoniumchlorid-Komplexen (**CpPC** bzw. **CpPC⁻-Li** bezeichnen ein beliebiges Phosphorylid bzw. Phosphoniumdiylid der vorgestellten Reihe).

Die direkte Synthese von CpPC-Zirkoniumchlorid-Komplexen wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht, blieb jedoch erfolglos. Es wurden stets unselektive Reaktionen beobachtet. Als Ursache wurde die hohe Reaktivität der eingesetzten Verbindungen identifiziert, die schon beim Versuch der Darstellung von LEWIS-Säure-Base-Addukten zu einem unselektiven Reaktionsverlauf führte.

Darüber hinaus erwiesen sich weder die Amineliminierungsroute noch die Reaktion der lithiierten Liganden mit $\text{ZrCl(NMe}_2)_3$ als zielführend. So konnte bei Reaktionen von $\text{Zr(NMe}_2)_4$ mit CpPC-Liganden keine Reaktion festgestellt werden. Als Ursachen für diesen Befund wurde einerseits die gute Abschirmung des Zirkoniumatoms durch die Dimethylamidogruppen, andererseits die verminderte LEWIS-Acidität des Zirkoniumatoms identifiziert. Die Umsetzung der lithiierten Liganden mit $\text{ZrCl(NMe}_2)_3$ verlief unselektiv. Dies ist auf mögliche Nebenreaktionen zurückzuführen, wie z. B. die Bildung von At-Komplexen oder die Eliminierung von Lithiumdimethylamid anstelle von Lithiumchlorid.^[103]

Als erfolgreich erwies sich die Umsetzung des sterisch weniger abgeschirmten $\text{ZrCl(NMe}_2)_3$ mit dem trimethylsilylmethylsubstituierten Phosphorylid **7** unter zweimaliger Dimethylamineliminierung. Durch Substitution einer Me_2N -Gruppe gegen einen Chlorido-Liganden wurde sowohl die Zugänglichkeit als auch LEWIS-Acidität des Zirkoniumatoms ausreichend erhöht ohne die Reaktivität des Metallvorläufers zu weit zu erniedrigen. Die Reaktion lieferte die gemischte Amido-Chlorido-Spezies **33** (Schema 64).

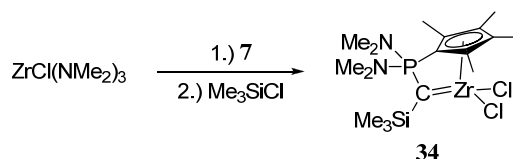


Schema 64: Darstellung gemischten Amido-Chlorido-Spezies **33**.

Die zweimalige Deprotonierung des Liganden resultiert in einer Hochfeldverschiebung der Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{P}} = 28.4$ ppm in C_6D_6). Diese liegt damit in einem vergleichbaren Verschiebungsbereich wie er für den Alkylkomplex **25** mit dianionischem CpPC^{2-} -Fragment gefunden wurde. Die Resonanz des am Zirkoniumatom gebundenen Kohlenstoffatoms wurde bei 127.5 ppm

detektiert, was im Vergleich zur ^{13}C -Resonanz des entsprechenden Kohlenstoffatoms im Neutralliganden ($\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3) = 15.7 \text{ ppm}$) eine starke Tieffeldverschiebung bedeutet. Eine deutlich geringere Tieffeldverschiebung erfährt das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Ringes ($\delta_{\text{C}}(1\text{-Cp}) = 83.3 \text{ ppm}$), dessen $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante mit 140.4 Hz gegenüber der des Phosphorylids **7** ($\delta_{\text{C}}(1\text{-Cp}) = 74.1 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{CP}} = 157.9 \text{ Hz}$) verringert ist und damit auf einen geringeren Doppelbindungscharakter der P-Cp-Bindung hinweist. Aufgrund der unsymmetrischen Koordinationssphäre des Zirconiumatoms werden für die vier Methylgruppen am Cp-Ring vier verschiedene Resonanzen beobachtet. Die Resonanzen der Silylgruppe werden sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum leicht tieffeldverschoben beobachtet. Der Dimethylamidosubstituent am Zirconiumatom zeigt im Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektrum Resonanzen ($\delta_{\text{H}} = 2.85 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 42.8 \text{ ppm}$) in einem Bereich, der für Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NMe}_2)_n\text{Cl}_{3-n}]$ gefunden wurde.^z

Ausgehend von *in situ* generiertem **33** gelang es durch Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid die Me_2N -Gruppe durch einen Chlorido-Liganden zu substituieren und damit die Chlorido-Spezies **34** zu synthetisieren (Schema 65).



Schema 65: Darstellung der Chlorido-Spezies **34**.

34 besitzt ein dianionisches CpPC^{2-} -Ligandfragment, was an der charakteristischen Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz von ungefähr 24 ppm im Vergleich zum freien Phosphorylid erkennbar ist, wie es bisher für alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Zirconium-Komplexe mit einem dianionischen CpPC^{2-} -Liganden beobachtet wurde. Diese erscheint in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ (5:1) bei 28.1 ppm. Die Resonanz des am Zirconium gebundenen Kohlenstoffatoms erfährt gegenüber dem gemischten Amido-Chlorido-Komplex **33** eine Tieffeldverschiebung um etwa 20 ppm zu 147.8 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 74.7 \text{ Hz}$). Im Vergleich zu dem freien Phosphorylid **7**^{aa} ist diese Tieffeldverschiebung deutlicher und geht mit einer leichten Verminderung der $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante einher. Dies lässt auf eine geringere P-CSi-Wechselwirkung schließen. Das Signal des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes in **34** ist gegenüber **7** ebenfalls zu einer chemischen Verschiebung von 85.9 ppm tieffeldverschoben und besitzt eine $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 140.1 Hz. Dies deutet ebenfalls auf eine geringere P-Cp-Wechselwirkung und eine erhöhte $\text{P}^{\delta+}\text{-Cp}^{\delta-}$ -Ladungsseparation hin. Durch Substitution der Me_2N -Gruppe durch einen Chlorid-Substituenten wurde ein Komplex mit C_s -Symmetrie erhalten. Aus diesem Grund werden für die vier Methylgruppen am Cp-Ring lediglich ein

^z $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{NMe}_2)_n\text{Cl}_{3-n}]$; n = 1: $\delta_{\text{H}} = 2.85 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 42.5 \text{ ppm}$. n = 2: $\delta_{\text{H}} = 2.85 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 42.5 \text{ ppm}$. n = 3: $\delta_{\text{H}} = 2.92 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 43.5 \text{ ppm}$.^[104]

^{aa} **7**: $\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3) = 15.7 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{CP}} = 79.6 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{C}}(1\text{-Cp}) = 74.1 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{CP}} = 157.9 \text{ Hz}$.

Dublett und ein Singulett mit einem Integral von jeweils sechs Protonen ($\delta_{\text{H}} = 1.72, 1.91 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{C}} = 11.4, 12.5 \text{ ppm}$) und ein Dublett für die Me_2N -Gruppen am Phosphoratom ($\delta_{\text{H}} = 2.34 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{HP}} = 10.2 \text{ Hz}$; $\delta_{\text{C}} = 36.0 \text{ ppm}$, $^3J_{\text{HP}} = 5.5 \text{ Hz}$) beobachtet.

Die Festkörperstruktur von **34** konnte mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Eine einkristalline Probe der Verbindung konnte aus einer Lösung in Toluol durch Überschichten mit Pentan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in *Abbildung 17* dargestellt.

Die Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms kann als verzerrter Tetraeder beschrieben werden. Dabei ist der $\text{Cp}^i\text{-Zr-C10}$ -Winkel mit $101.7(1)^\circ$ aufgrund des gespannten Chelatliganden am weitesten vom idealen Tetraederwinkel entfernt. Die übrigen Winkel befinden sich im Bereich von $105.9(1)^\circ$ bis $116.0(1)^\circ$, wobei der C11-Zr1-Cl2 -Winkel aufgrund des sterischen Anspruchs des Tetramethylcyclopentadienylringes und der Trimethylsilylgruppe recht spitz ist. Der Cp-Ring bindet in einer η^5 -Koordination an das Zirkoniumatom. Die Wechselwirkung zwischen Cp-Ring und Zirkoniumatom ($d(\text{Cp}^i\text{-Zr1}) = 2.175(1) \text{ \AA}$) ist ähnlich stark wie sie in Halbsandwichkomplexen des Zirkoniums mit drei Chlorid-Liganden beobachtet wurde.^[90e, 105] Die $\text{Cp}^i\text{-Zr1}$ -Bindungslänge ist gegenüber dem LEWIS-Säure-Base-Addukt **23** ($d(\text{Cp}^i\text{-Zr1}) = 2.227(1) \text{ \AA}$) deutlich verkürzt. Der Cp-Ring besitzt durch die Koordination an das Zirkoniumatom einen ausgeprägten aromatischen Charakter, was anhand einer gegenüber dem Phosphorylid **7** verringerten Bindungslängenvarianz innerhalb des Ringes ($d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}) = 1.405(4) - 1.437(4) \text{ \AA}$) und einer signifikanten Verlängerung der P1-C1 -Bindung ($d = 1.806(3) \text{ \AA}$) belegt werden kann.^{bb}

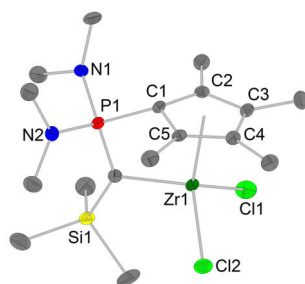


Abbildung 17: Molekülstruktur von 34. Ausgewählte Bindungslängen / \AA und Winkel $^\circ$: Zr1-Cp^i , 2.175(1); Zr1-C10 , 2.115(3); Zr1-Cl1 , 2.419(1); Zr1-Cl2 , 2.433(1); P1-C1 , 1.806(3); P1-C10 , 1.681(3); P1-N1 , 1.662(2); P1-N2 , 1.653(2); C1-C2 , 1.436(4); C1-C5 , 1.437(4); C2-C3 , 1.405(4); C3-C4 , 1.427(4); C4-C5 , 1.406(4); $\text{Cp}^i\text{-Zr1-C10}$, $101.7(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Zr1-Cl1}$, $114.2(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Zr1-Cl2}$, $116.0(1)$; C10-Zr1-Cl1 , $108.7(1)$; C10-Zr1-Cl2 , $110.1(1)$; Cl1-Zr1-Cl2 , $105.9(1)$; C1-P1-C10-Zr1 , $4.5(2)$; $\text{Cp}^i\text{-P1-C10}$, $88.0(1)$.

Dagegen ist die P1-C10 -Bindung ($d = 1.681(3) \text{ \AA}$) deutlich kürzer als die analoge Bindung im freien Phosphorylid ($d = 1.681(3) \text{ \AA}$) oder in Verbindungen des Typs $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{P(X)Ph}_2$.^{cc} Die Zr1-C10 -Bindung ($d = 2.115(3) \text{ \AA}$) ist aufgrund der hohen LEWIS-Acidität der ZrCl_2 -Einheit ein wenig kürzer als in den Dialkylkomplexen **25-27** ($d = 2.122(2) - 2.128(3) \text{ \AA}$) jedoch deutlich länger als in

^{bb} **7**: $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}) = 1.387(2) - 1.445(2) \text{ \AA}$; $d(\text{P-C}_{1\text{-Cp}}) = 1.720(2) \text{ \AA}$

^{cc} $\text{X} = \text{NtBu}$: $d(\text{P-CH}_2\text{SiMe}_3) = 1.803(2) \text{ \AA}$; ^[76] $\text{X} = \text{S}$: $d(\text{P-CH}_2\text{SiMe}_3) = 1.795(3) \text{ \AA}$.^[77]

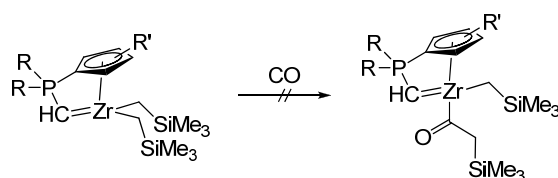
$[\text{Zr}(\text{CHPh})\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2]$ mit einer Zr-CHPh-Bindungslänge von 2.024(4) Å.^[94] Dennoch kann C10 als sp^2 -hybridisiert betrachtet werden, was durch die Summe der Winkel zwischen den Substituenten an C10 von etwa 360° unterstützt wird. Der Bisswinkel $\text{Cp}^i\text{-P1-C10}$ beträgt 88.0(1)°. Die Zr1-C11/2-Bindungslängen ($d = 2.419(1), 2.433(1)$ Å) sind aufgrund des unterschiedlichen Abstandes zu einer Methylgruppe des Silylrestes unterschiedlich lang, befinden sich aber in einem Bereich, der z. B. in $[\text{Zr}\{\text{N}(i\text{Pr})\text{-SiMe}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_2]_2$ ($d = 2.434(1)$ Å)^[106] oder in Halbsandwichkomplexen der generellen Formel $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{R}'_5)\text{Cl}_3]_n$ ^{dd} für nicht verbrückende Chlorido-Liganden beobachtet wurde.

3.3.5 Reaktivitätsuntersuchungen an CpPC-Alkylkomplexen des Zirconiums

Die Reaktivität von Phosphoniumalkyliden-Komplexen des Zirconiums der Form $[\text{Zr}(\text{CH-PPh}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{R}']$ gegenüber Elektrophilen wurde von ERKER *et al.* ausführlich untersucht.^[29, 44-45] Die beschriebenen Experimente belegen, dass eine Insertion von Kohlenstoffmonooxid oder Isocyaniden ausschließlich in die Zirconium-Ylid-Bindung erfolgt. Um zu ergründen, ob die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten CpPC-Zirconiumdialkylkomplexe **25-27** eine ähnliche Reaktivität aufweisen, wurden diese mit verschiedenen Elektrophilen und BRØNSTED-aciden Verbindungen im NMR-Maßstab umgesetzt.

Reaktivität der Dialkylkomplexe **25-27** gegenüber Kohlenstoffmonooxid

Für das ebenfalls in der Arbeitsgruppe SUNDERMEYER untersuchte CpPN-Ligandsystem wurden sowohl für Zirconium- als auch für Seltenerdmetallalkylkomplexe unerwartete Insertionsreaktionen von Kohlenstoffmonooxid beobachtet.^[59, 108] Die Insertion mehrerer CO-Moleküle erfolgte dort in Metallalkyl-Bindungen. Die Komplexe **25-27** weisen neben Metallalkyl-Bindungen solche Bindungen auf, die als Phosphoniumalkyliden-Zirconium-Bindungen charakterisiert wurden. Um zu untersuchen, ob im Falle dieser Komplexe eine selektive Insertion in die Alkyl- oder Phosphoniumalkyliden-Metall-Bindung bevorzugt ist, wurden die Verbindungen bei Raumtemperatur in C_6D_6 mit Kohlenstoffmonooxid umgesetzt. Dazu wurde für drei Minuten durch eine Kanüle ein leichter CO-Strom durch Lösungen der Dialkylkomplexe geleitet. Das eingesetzte CO wurde zuvor durch konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknet.



Schema 66: Versuch der Umsetzung der Dialkylkomplexe mit CO.

Die Umsetzungen verliefen ausnahmslos unselektiv. So konnten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie bis zu zehn verschiedene Reaktionsprodukte detektiert werden, welche nicht identifiziert oder weiter charakterisiert werden konnten. Als Gründe für den unselektiven Reaktionsverlauf können einerseits

^{dd} $\text{R}' = \text{H}, n = \infty: 2.419(3)$ Å;^[90e] $\text{R}' = \text{Ph}, n = 1: 2.34$ Å;^[107] $\text{R}' = \text{Me}, n = 2: 2.385(1), 2.402(1)$ Å.^[105]

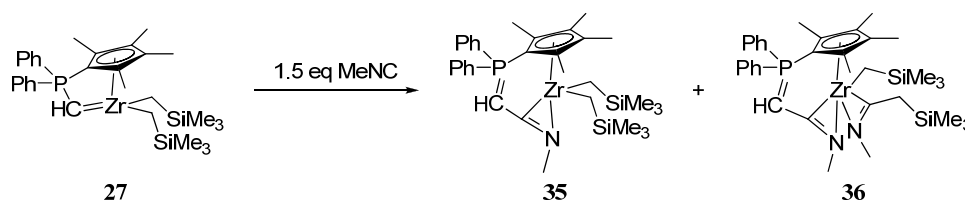
Mehrfachinsertionen des reaktiven CO-Moleküls andererseits eine Zersetzung des Dialkylkomplexes durch eingeschleppte Feuchtigkeitsspuren im eingeleiteten CO sein. Letzteres wird dadurch unterstützt, dass im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Resonanzen beobachtet werden, die dem freien Phosphorylid zugeordnet werden können. Versuche einer aufwändigeren Trocknung des CO wurden nicht unternommen.

Reaktivität von **27** gegenüber Methylisocyanid

Die Insertion von Isocyaniden in Zirconiumalkyl-Bindungen wurde ausgiebig untersucht.^[109] Es wurden ausschließlich η^2 -Iminoacyl-Verbindungen als Insertionsprodukte beobachtet. ERKER *et al.* konnten zeigen, dass die Insertion von Benzylisocyanid in $[\text{Zr}(\text{CH-PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) ausschließlich in die Phosphoniumalkyliden-Zirconium-Bindungen erfolgt und selbst im Überschuss vorliegendes Phenylisocyanid nicht in die Zirconiumalkyl-Bindung insertiert.^[44]

In der Diskussion der Bindungsverhältnisse von **27** wurden bereits einige gemeinsame Charakteristika des CpPC^{2-} -Zirconiumkomplexes und den von ERKER untersuchten Modelverbindungen herausgestellt. Durch Umsetzung von **27** mit Methylisocyanid (MeNC) sollte ergründet werden, ob die Verknüpfung von Cyclopentadienyl- und Phosphoniumalkylideneinheit Einfluss auf die Reaktivität der verschiedenen Zr-C-Bindungen hat.

Die Umsetzung von **27** mit MeNC erfolgte bei Raumtemperatur in C_6D_6 als NMR-Versuch. Um eine etwaige Mehrfachinsertion zu ermöglichen wurden 1.5 Äquivalente MeNC eingesetzt. Anhand einer leichten Braunfärbung der anfänglich gelblichen Lösung wurde eine rapide Reaktion beobachtet. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte ein selektiver Reaktionsverlauf zu zwei Produkten im Verhältnis 1:1 festgestellt werden (Schema 67).



Schema 67: Umsetzung des Dialkylkomplex **27** mit Methylisocyanid.

Mit Hilfe von 2D-NMR-spektroskopischen Experimenten konnten die zwei Spezies als Produkte der einfachen und zweifachen MeNC -Insertion identifiziert werden. Bei der einfachen Insertion wurde ausschließlich das Produkt der Insertion in die Phosphoniumalkyliden-Zirconium-Bindung **35** gebildet. Das im Überschuss vorliegende MeNC insertiert jedoch anders als in dem von ERKER untersuchten System ebenfalls in die Alkyl-Zirconium-Bindung zum zweifachen Insertionsprodukt **36**. Dieser Reaktivitätsunterschied lässt sich jedoch mit dem unterschiedlichen sterischen Ansprüchen der verwendeten Isocyanide erklären.

Beide Verbindungen zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum in C_6D_6 Resonanzen im gleichen Verschiebungsbereich. Sie sind mit chemischen Verschiebungen von 31.4 ppm (**35**) bzw. 28.6 ppm

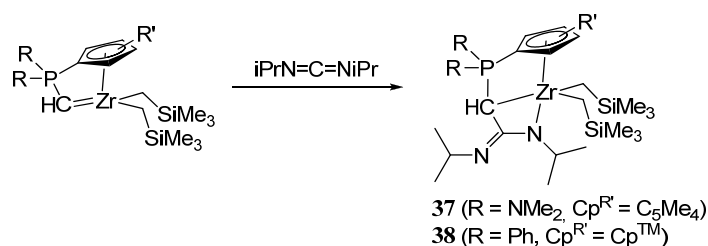
(**36**) gegenüber **27** ($\delta_P = -8.8$ ppm) deutlich ins Tieffeld verschoben. Das Proton der PCH-Gruppe erscheint hochfeldverschoben bei 4.69 ppm bzw. 4.63 ppm mit einer im Vergleich zu **27** erhöhten $^2J_{HP}$ -Kopplungskonstanten von 51.1 Hz bzw. 47.6 Hz. Das entsprechende Kohlenstoffatom besitzt eine chemische Verschiebung von 52.5 ppm ($^1J_{CP} = 147.0$ Hz) bzw. 50.8 ppm ($^1J_{CP} = 150.3$ Hz). Ein ähnlicher Bereich wurde auch für die von ERKER untersuchten η^2 -Iminoacyl-Verbindungen beobachtet.^[44] Das Kohlenstoffatom der Iminoacylgruppe wird bei 221.3 ppm ($^2J_{CP} = 45.6$ Hz) bzw. 221.0 ppm ($^2J_{CP} = 46.1$ Hz) beobachtet. Beide Werte stimmen sowohl mit den von ERKER beschriebenen als auch mit Werten, die für η^2 -Iminoacyl-Verbindungen ohne Phosphorylide gefunden wurden, gut überein.^[44, 109] ERKER *et al.* konnte für $[\text{Zr}\{\text{C}(\text{NBn})\text{CH-PPh}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ph}]$ zeigen, dass zumindest im Festkörper keine Koordination des phosphorgebundenen Kohlenstoffatoms an das Zirkoniumatom vorliegt.^[44] Aufgrund der ähnlichen spektroskopischen Daten muss davon ausgegangen werden, dass auch im Falle von **35** und **36** eine Koordination über die C=N-Einheit an das Zirkonium erfolgt und ein im Vergleich zu **27** erhöhter Doppelbindungscharakter der P-C-Bindung vorliegt.

Die zweite Insertion eines MeNC-Moleküls in eine Zirkonium-Alkyl-Bindung zur Verbindung **36** resultiert in einem Verlust der C_s -Symmetrie der Verbindung. Aus diesem Grund werden für diese Verbindung vier verschiedene Signale für die Methylgruppen am Cp-Ring, zwei aromatische Signalsätze für die beiden Phenylringe am Phosphor und zwei Signale für die Me₃Si-Gruppen beobachtet.

Reaktivität der Dialkylkomplexe 25 und 26 gegenüber Diisopropylcarbodiimid

Die Insertion von Carbodiimiden in Zirkonium-Alkyl-Bindungen führt in der Regel zu Amidinat-Komplexen.^[110] Die Reaktivität von Zirkonium-Alkyliden bzw. -Phosphoniumalkyliden-Verbindungen gegenüber diesen zu CO₂ isoelektronischen Verbindungen ist jedoch zuvor nicht untersucht worden. Bei der Reaktion mit Isocyaniden erwies sich die Phosphoniumalkyliden-Zirkonium-Bindung als die Reaktivere der Zr-C-Bindungen. Durch Umsetzung der Dialkylkomplexe **25** und **27** mit Carbodiimiden sollte überprüft werden, ob eine Insertion des sterisch anspruchsvolleren Elektrophils ebenfalls möglich ist.

Die Umsetzung der Zirkoniumdialkylkomplexe mit Diisopropylcarbodiimid (DIC) wurde in C₆D₆ bzw. Toluol-d₈ NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Zirkoniumdialkylkomplexe wurden bei Raumtemperatur in dem deuterierten Lösungsmittel gelöst und mit DIC als Reinstoff versetzt. Bei Raumtemperatur konnte keine Reaktion festgestellt werden. Bei 60 °C erfolgte jedoch binnen einer Stunde eine selektive Reaktion zu den einfachen Insertionsprodukten **37** und **38** (Schema 68).



Schema 68: Umsetzung von CpPC-Dialkyl-Komplexen mit Diisopropylcarbodiimid.

Beide Verbindungen zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum eine im Vergleich zu den Dialkyl-Komplexen tieffeldverschobene Resonanz bei 46.5 ppm (**37**) bzw. 6.7 ppm (**38**). Die Tieffeldverschiebung erfolgt jedoch nicht in dem Maße, wie sie aus der Insertion des MeNC in die $[\text{P}-\text{CH}=\text{Zr}]$ -Bindung in dem einfachen Isocyanid-Insertionsprodukt **35** resultierte.

Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **37** können mit Hilfe von 2D-NMR-spektroskopischen Daten alle Signale eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund der Insertion in die Phosphoniumalkyliden-Zirkonium-Bindung handelt es sich um eine Verbindung mit C_s -Symmetrie. So werden zwei Signale für die Methylprotonen des Cp-Ringes und ein Dublett für die Me_2N -Gruppen detektiert. Die diastereotopen Methylenprotonen der Alkylgruppen am Zirkoniumatom spalten in bekannter Weise zu zwei Dubletts auf. Die Koordination an das Zirkoniumatom erfolgt anders als in typischen Amidinat-Komplexen unsymmetrisch. So werden Signale von zwei chemisch-verschiedenen Isopropylgruppen beobachtet. Das Proton als auch das Kohlenstoffatom der PCH-Gruppe erfahren gegenüber dem Dialkylkomplex eine drastische Hochfeldverschiebung zu $\delta_{\text{H}} = 1.40\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{HP}} = 4.0\text{ Hz}$) bzw. $\delta_{\text{C}} = 12.4\text{ ppm}$ ($^1J_{\text{CP}} = 108.2\text{ Hz}$). Die deutlich erhöhte $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante deutet auf eine stärkere P-C-Wechselwirkung hin. Das quartäre Kohlenstoffatom der Amidinateinheit wird als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 151.9 ppm beobachtet. Das bedeutet eine leichte Hochfeldverschiebung gegenüber Halbsandwich-Amidinat-Komplexen des Zirkoniums.^{ee}

Im Gegensatz zu **37** zeigt **38** bei Raumtemperatur ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, die durch breite, sich überlagernde Signale gekennzeichnet sind. Als Ursache dafür konnte die Koaleszenz mehrerer Signale identifiziert werden. So werden bei Raumtemperatur im ^1H -NMR-Spektrum lediglich zwei Methylgruppen einer Isopropyleinheit des insertierten DIC detektiert, obwohl zwei Methin-Protonen aufgelöst werden können. Die Methylgruppen des Cp-Rückgrats erscheinen als zwei verbreiterte Signale im Protonen-NMR-Spektrum. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ein sehr breites Signal bei 32.6 ppm beobachtet. Die Protonen der Me_3Si -Gruppen erscheinen als sehr breiter Hügel im Bereich von 0.0 - 0.4 ppm. Die Resonanzen der Methylenprotonen der Alkylgruppen am Zirkonium und der Protonen am Cp-Ring werden nicht aufgelöst. Im aromatischen Bereich des Protonen-NMR-Spektrums wird lediglich ein sehr breites Signal bei etwa 8 ppm mit einem Integral von vier

^{ee} Für Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Zr}(\text{R}^1\text{NC}(\text{R}^3)\text{NR}^2)(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_2]$ ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $i\text{Pr}$; $\text{R}^2 = \text{Et}$, $i\text{Pr}$; $\text{R}^3 = \text{Me}$, H , Ph , $t\text{Bu}$) wurden für das Kohlenstoffatom der Amidinateinheit chemische Verschiebung von $\delta_{\text{C}} = 161.9 - 180.1\text{ ppm}$ beobachtet.^[111]

beobachtet. Dies lässt den Schluss zu, dass anders als in **37** bei Raumtemperatur die Rotation einer Isopropylgruppe um die C-N-Bindung gehindert ist und so keine C_s -Symmetrie vorliegt. Durch Abkühlen der Probe auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ spalten die breiten Signale auf. Es werden, wie für ein unsymmetrisches Molekül zu erwarten, zwei aromatische Signalgruppen, sowohl vier Methylgruppen der Isopropyleinheiten als auch des Cp-Rückgrats und zwei Signalsätze für die Alkylsubstituenten beobachtet.

Der Koordinationsmodus von **38** im Festkörper konnte mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Geeignete Einkristalle der Verbindung konnten durch langsames Eindampfen einer Lösung in Toluol- d_8 bei Raumtemperatur erhalten werden. **38** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$. Die Elementarzelle enthält vier identische Komplexmoleküle und acht fehlgeordnete Toluolmoleküle. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in *Abbildung 18* dargestellt.

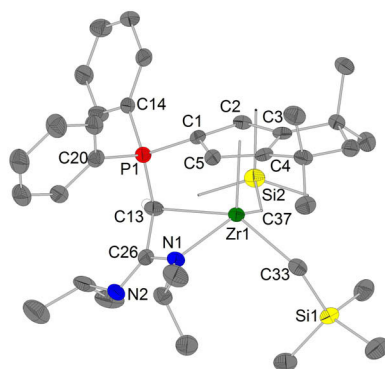
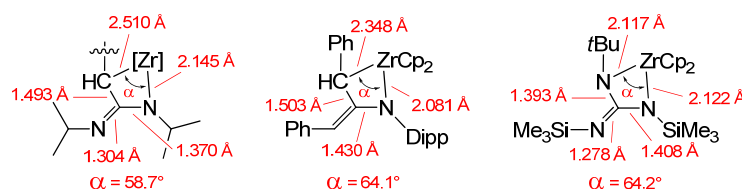


Abbildung 18: Molekülstruktur von 38. Zur besseren Übersicht sind zwei fehlgeordnete Toluol-Moleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Zr1-Cpⁱ, 2.265(2); Zr1-C13, 2.510(4); Zr1-C33, 2.286(4); Zr1-C37, 2.236(3); Zr1-N1, 2.145(3); P1-C1, 1.779(4); P1-C13, 1.736(3); P1-C14, 1.804(4); P1-C20, 1.799(4); C1-C2, 1.455(5); C1-C5, 1.439(5); C2-C3, 1.403(5); C3-C4, 1.417(5); C4-C5, 1.400(6); C13-C26, 1.493(5); C26-N1, 1.370(5); C26-N2, 1.304(5); Cpⁱ-Zr1-C13, 100.3(1); Cpⁱ-Zr1-C33, 113.5(1); Cpⁱ-Zr1-C37, 112.4(1); Cpⁱ-Zr1-N1, 113.6(1); C13-Zr1-N1, 58.7(1).

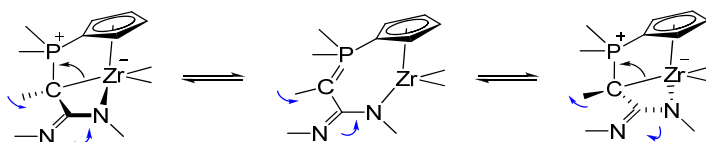
Die Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms ist als verzerrte quadratische Pyramide zu beschreiben. Darin besetzt der Cp-Ring die apikale Position. Die basalen Positionen werden durch zwei Alkylgruppen, ein Stickstoffatom und das Kohlenstoffatom der Phosphoniumalkylidengruppe okkupiert. Das Zirkoniumatom ist etwa 0.8 Å aus der basalen Ebene gehoben. Aufgrund des rigiden Ligandregimes, in dem der CpPC-Ligand neben dem Cp-Ring nur über ein Stickstoffatom (N1) des insertierten DIC und das Kohlenstoffatom der Phosphoniumalkylidengruppe (C13) an Zr1 koordiniert, weichen die Winkel um das Zirkoniumatom von den idealen Werten von 90° ab. Zu dem vorliegenden ZrNC₂-Vierring ähnliche Struktur motive wurden von MICHAEL *et al.* in [Zr(C(Ph)H-C(=CHPh)-NDipp)(C₅H₅)]^[112] mit einem ZrNCC-Vierring und ZUCKERMAN *et al.* in [Zr(N(*t*Bu)-C(=NSiMe₃)-NSiMe₃)(C₅H₅)₂]^[113] mit einem ZrNCN-Vierring beobachtet. Ein Vergleich der Struktur motive zeigt aber deutliche Unterschiede auf (*Schema 69*).

I. Kapitel - CpPC-Komplexe



Schema 69: Vergleich der Struktur motive in **38**, $[\text{Zr}(\text{C}(\text{Ph})\text{H}-\text{C}(=\text{CHPh})-\text{NDipp})(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ^[112] und $[\text{Zr}(\text{N}(\text{tBu})-\text{C}(=\text{NSiMe}_3)-\text{NSiMe}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$.^[113]

Die C13-Zr1-Bindung ist deutlich länger als eine Zirkonium-Kohlenstoff-Einfachbindung. Die Wechselwirkung ist auch schwächer als in dem Tribenzylkomplex mit monoanionischem Ligandfragment **29**, dessen Bindung als Phosphoniumalkyl-Bindung beschrieben werden kann. Die N1-Zr1-Bindungslänge ist mit 2.145(3) Å etwas länger als die von MICHAEL *et al.* beobachtete Amidbindung und die N-Zr-Bindungen in dem Guanidinato-Komplex. Sie ist jedoch kürzer als die Zr-N-Bindungen, die in Zirkoniumamidinato-Komplexen ($d(\text{Zr}-\text{N}) = 2.216 - 2.263$ Å) gefunden wurden.^[111, 114] Die C26-N1/2-Bindungslängen liegen mit Werten von 1.370(5) und 1.304(5) Å zwischen den Werten von C-N-Einfach- und Doppelbindungen, was auf eine Delokalisierung der Elektronendichte in dem Strukturmotiv schließen lässt. Der Wert des C13-Zr1-N1-Winkels ($58.7(1)^\circ$) entspricht in etwa den entsprechenden Winkeln in Amidinato-Komplexen. Die P1-C13-Bindungslänge ist gegenüber dem Dialkylkomplex **26** deutlich verlängert, was im Gegensatz zu den spektroskopischen Daten eine verringerte Wechselwirkung vermuten lässt. Diese Erkenntnis lässt sich dadurch erklären, dass bei Raumtemperatur in Lösung eine deutlich unterschiedliche Bindungssituation vorliegt. Wie in der Diskussion der spektroskopischen Daten von **38** beschrieben, ist schon bei -30°C eine Aufhebung der C_s -Symmetrie zu beobachten. Bei Raumtemperatur hingegen wird Koaleszenz der Signale beobachtet, was bedeutet, dass eine Isomerisierung der Konfiguration an C13 stattfindet. Anhand der Molekülstruktur ist für C13 eine sp^3 -Hybridisierung anzunehmen. Eine Isomerisierung eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms ist jedoch nahezu ausgeschlossen. Durch den Bruch der schwachen C13-Zr1-Bindung zugunsten eines höheren Mehrfachbindungscharakters der P1-C13-Bindung verliert die Koordinationssphäre des Zirkoniumatoms einen Liganden und eine intramolekulare Reorganisation kann stattfinden. Da dieser Prozess sehr schnell vonstatten geht, wird im zeitlichen Mittel bei Raumtemperatur eine stärkere Wechselwirkung zwischen P1 und C13 beobachtet.



Schema 70: Vorgeschlagener Mechanismus der Isomerisierung der Komplexgeometrie. Schwarze Pfeile stellen Elektronenpaarverschiebung, blaue Pfeile räumliche Umordnungen dar.

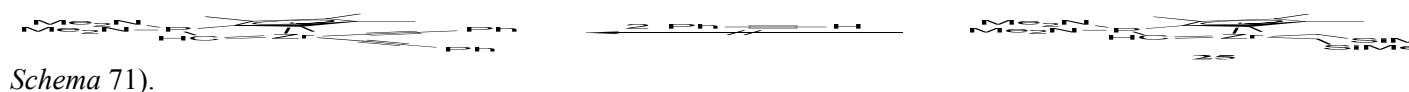
Eine weitere Möglichkeit ist die reversible Bildung des Amidinats. Da diese jedoch lediglich für Aluminium und Gallium-Amidinato- und Guanidinatokomplexe und Temperaturen von 300°C und

mehr beschrieben wurden,^[115] sind derartige Prozesse bei Raumtemperatur als sehr unwahrscheinlich einzustufen.

Reaktivität des Dialkylkomplex **25** gegenüber Phenylethin und Diisopropylamin

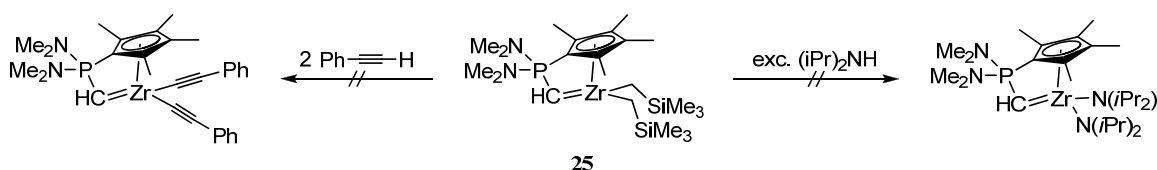
ELFFERDING konnte zeigen, dass die Reaktion von CpPN-Zirkoniumalkyl-Komplexen mit dem relativ CH-aciden Phenylethin selektiv unter Protonierung eines Alkylrestes zu einem Komplex mit einem terminalen Acetylen-Liganden führt.^[59] Andere acide Verbindungen wie Amine sollten analog dazu Alkylgruppen am Zirkonium protonieren und zu Amidokomplexen führen.

Um zu prüfen ob derartige Derivatisierungsreaktionen einen selektiven Zugang zu neuen CpPC-Zirkonium-Komplexen bieten, wurde der Dialkylkomplex **25** als Modellsystem gewählt und mit Phenylethin und Diisopropylamin im NMR-Maßstab umgesetzt (



Schema 71).

Bei der Umsetzung von **25** mit drei Äquivalenten Phenylethin konnte anhand einer Braunfärbung der Lösung eine rasche Reaktion beobachtet werden. Eine Analyse mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigt eine äußerst unselektive Reaktion mit mehr als 15 detektierbaren Spezies ($\delta_{\text{H}} = 6.2 - 67.4$ ppm). Als mögliche Nebenreaktion ist die Protonierung der Phosphoniumalkylidengruppe zu vermuten.

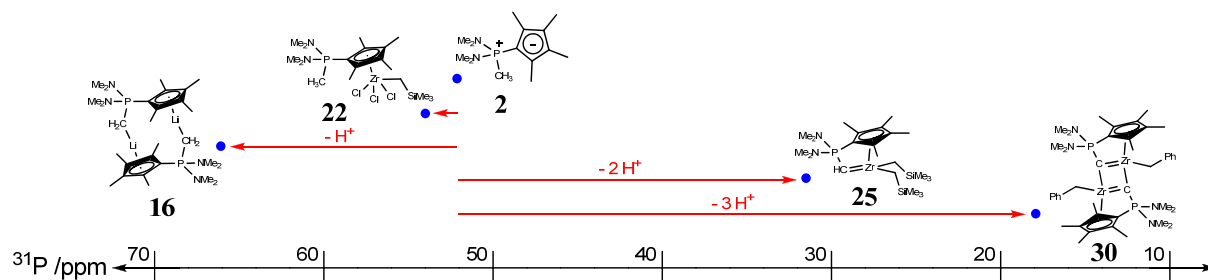


Schema 71: Umsetzungen des Dialkylkomplex **25** mit Phenylethin und Diisopropylamin.

Die Umsetzung von **25** mit dem weniger aciden Diisopropylamin wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. So wurden drei Äquivalente Diisopropylamin zu einer Lösung von **25** in C₆D₆ gegeben und die Reaktionslösung mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Umsatz festgestellt werden. Selbst Temperaturen von 50 °C führten zu keiner erkennbaren Umsetzung.

3.3.6 Vergleich spektroskopischer und struktureller Parameter von Zirkonium-Komplexen mit verschiedenen Koordinationsmodi

Im Rahmen dieser Arbeit konnten CpPC-Zirkonium-Komplexe mit verschiedenen Koordinationsmodi synthetisiert und zum Teil strukturell charakterisiert werden. In Schema 72 ist der Einfluss des Deprotonierungsgrads des Liganden auf die chemische Verschiebung der dargestellten Verbindungen im ³¹P-NMR-Spektrum anhand Verbindungen mit dem [C₅Me₄-P(NMe₂)₂-CH_n]-Ligandfragment dargestellt. Eine Zusammenstellung wichtiger spektroskopischer und struktureller Parameter der dargestellten Verbindungen wird in den folgenden Tabellen gegeben.



Schema 72: Vereinfachte Darstellung des Einflusses des Deprotonierungsgrads auf die chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindungen.

Es ist ersichtlich, dass die Koordination des zwitterionischen Liganden an ein LEWIS-saures Metallfragment in **22** und **23** je nach Höhe der LEWIS-Acidität einen geringen bis deutlichen Einfluss auf die chemische Verschiebung und damit der elektronischen Situation am Phosphoratom ausübt. In den Festkörperstrukturen dieser LEWIS-Säure-Base-Addukte, lässt sich ein Anstieg des aromatischen Charakters des Cp-Fragments beobachten. Dieser wird spektroskopisch durch eine kleinere $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante der Kohlenstoffatome in 1-Position des Cp-Ringes, strukturell durch eine Verringerung der Bindungslängenvarianz innerhalb des Cp-Ringes und einer Verlängerung der P-C₁-Cp-Bindung belegt. Die resultierende höhere positive Partialladung kann in gewissem Maß durch eine Erhöhung der Wechselwirkung des Phosphoratoms mit den übrigen Substituenten ausgeglichen werden. In **23** ist die Zunahme der P-C₁-Cp-Bindungslänge jedoch so groß, dass die Koordination an das ZrCl₄-Fragment eine recht große Tieffeldverschiebung hervorruft.

Tabelle 4: Vergleich spektroskopischer und struktureller Parameter von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Zirconiums mit den freien Phosphoryliden

	δ_{P} /ppm	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_{1\text{-Cp}})$ /ppm ($^1J_{\text{CP}}$ /Hz)	$\delta_{\text{C}}(\text{PCH}_n)$ /ppm ($^1J_{\text{CP}}$ /Hz)	$d(\text{P-C}_{1\text{-Cp}})$ /Å	$d(\text{P-CH}_n)$ /Å	$d(\text{Zr-Cp}^{\text{I}})$ /Å
Phosphorylid 2	52.6 ^a	76.7 (147.3)	13.1 (89.4)	1.772(2)	1.792(2)	/
LEWIS-Säure-Base-Addukt 22	55.6 ^b	100.9 (131.8)	13.7 (93.4)	1.780(2)	1.779(2)	2.244(1)
Phosphorylid 7	52.5 ^a	74.1 (157.9)	15.7 (79.6)	1.720(2)	1.800(2)	/
LEWIS-Säure-Base-Addukt 23	60.3 ^c	/	16.2 (85.7)	1.799(3)	1.779(4)	2.227(1)

^aC₆D₆; ^bC₆D₆/THF-d₈ 5:1; ^cCD₂Cl₂.

Eine deutlich veränderte elektronische Situation am Phosphoratom wird durch einmalige Deprotonierung sowohl durch *n*Butyllithium als auch durch Zirkoniumpräkursoren erreicht. Es erfolgt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum. In den Festkörperstrukturen des Lithiumphosphoniumdiylids **17** und des Tribenzylkomplex **29** lässt sich im Vergleich zum Phosphorylid **4** eine Verlängerung der P-C₁-Cp-Bindung und eine Bindungslängenangleichung innerhalb des Cp-Ringes feststellen, was in diesen Komplexen und in dem Trialkylkomplex **24** spektroskopisch an einer Verschiebung der Resonanz des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes in den aromatischen Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums festzumachen ist. Obwohl die strukturelle Untersuchung eine Verkürzung der P-CH₂-Bindung belegt, kann in den ^{13}C -

NMR-Spektren der Verbindungen anhand der Abnahme der $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstanten der H_2C -Kohlenstoffatome ebenfalls eine Verringerung der Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und diesem Kohlenstoffatom aufgezeigt werden. Das Phosphoratom in Verbindungen mit monoanionischen CpPC⁻-Ligandfragment besitzt demnach eine deutlich höhere positive Partialladung als in den freien Liganden. Das Phosphorylid doniert damit als 6 π - und 2 σ -Elektronendonator. Dabei wirkt der Cp-Ring als anionischer η^5 -Ligand, die H_2C -Gruppe als Alkyliligand.

Tabelle 5: Vergleich spektroskopischer und struktureller Parameter von Zirkonium-Komplexen mit monoanionischen CpPC⁻-Ligandfragment.

	δ_P /ppm	$\delta_C(C_{1-Cp})$ /ppm ($^1J_{CP}$ /Hz)	$\delta_C(PCH_n)$ /ppm ($^1J_{CP}$ /Hz)	$d(P-C_{1-Cp})$ /Å	$d(P-C)$ /Å	$d(Zr-C)$ /Å	$d(Zr-Cp^b)$ /Å
Phosphorylid 4	30.7 ^a	76.5 (98.0)	1.01 (11.4)	1.742(3)	1.812(3)	/	/
Lithiumphosphonium- diylid 17	51.0 ^b	95.6 (96.4)	-13.9 (26.0)	1.782(4)	1.734(2)	/	/
Trialkylkomplex 24	45.9 ^a	88.8 (86.0)	11.9 (21.9)	/	/	/	/
Tribenzylkomplex 29	45.9 ^a	86.6 (83.5)	10.3 (24.8)	1.809(2)	1.754(2)	2.400(2)	2.281(1)

^aC₆D₆; ^bC₆D₆/THF-d₈ 5:1; ^c125 MHz, CDCl₃

Bei einer zweifachen Deprotonierung durch reaktive Zirkoniumpräkursoren erfolgt laut ³¹P-NMR-spektroskopischer Untersuchungen eine Umkehrung der elektronischen Situation am Phosphoratom. Es erfolgt eine deutliche Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanzen. Strukturell lässt sich keine weitere Verlängerung der P-C_{1-Cp}-Bindung feststellen. Die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms in 1-Position ist gegenüber den den freien Liganden nur geringfügig weiter in den aromatischen Bereich des ¹³C-NMR-Spektrums verschoben. Die $^1J_{CP}$ -Kopplungskonstante dieses Kohlenstoffatoms weist darüber hinaus auf eine deutlich höhere Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und dem Cp-Ring hin als dies in den Verbindungen mit monoanionischem Ligandfragment beobachtet wird. Sowohl die P-CH- als auch die Zr-CH-Bindungen sind drastisch gegenüber dem monoanionischem Ligandfragment verkürzt, was auf eine Delokalisierung der Elektronendichte in dem P-CH-Zr-Fragment schließen lässt. Spektroskopisch wird dies durch eine Tieffeldverschiebung des PCH-Protons belegt, welches als Dublett im aromatischen Bereich des ¹H-NMR-Spektrums beobachtet wird. Die Delokalisierung der Bindungselektronen und die höhere P-C_{1-Cp}-Wechselwirkung erklären die deutlich höhere Elektronendichte am Phosphoratom und die deutliche Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanzen, obwohl der Abstand zwischen dem Zirkoniumatom und dem Cp-Ring deutlich zeigt, dass ein formal monoanionischer Cp-Ligand vorliegt.

Tabelle 6: Vergleich spektroskopischer und struktureller Parameter von Zirkonium-Komplexen mit dianionischen CpPC²⁻-Ligandfragment.

	δ_P /ppm	$\delta_C(C_{1-Cp})$ /ppm ($^1J_{CP}$ /Hz)	$\delta_C(PCH_n)$ /ppm ($^1J_{CP}$ /Hz)	$d(P-C_{1-Cp})$ /Å	$d(P-CH)$ /Å	$d(Zr-CH)$ /Å	$d(Zr-Cp^1)$ /Å
Dialkylkomplex 25	31.0 ^a	81.2 (149.0)	116.8 (27.5)	1.802(2)	1.669(2)	2.122(2)	2.219(1)
Dichloridokomplex 34	28.1 ^b	85.9 (140.1)	147.8 (74.7)	1.806(3)	1.681(3)	2.115(3)	2.175(1)

^aC₆D₆; ^bC₆D₆/THF-d₈ 5:1.

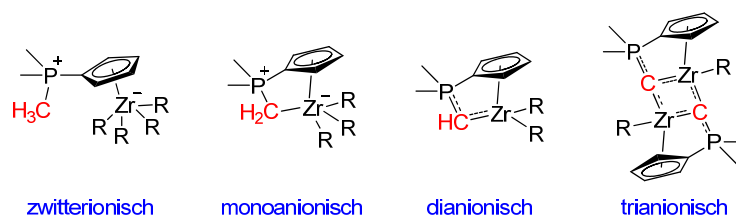
Die dritte Deprotonierung des Ligandenrückgrats hat erneut deutlichen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Phosphorresonanz der Verbindung. Den vorangestellten Überlegungen folgend sollte die Elektronendichte am Phosphoratom gegenüber dem dianionischen Ligandfragment erhöht sein. Da im ¹³C-NMR-Spektrum der Benzylspezies **30** mit trianionischem Ligandfragment keine Resonanz für das vollkommen deprotonierte Kohlenstoffatom detektiert werden konnte und keine spektroskopische Daten für die übrigen strukturell charakterisierten Verbindungen erhalten werden konnten, erlauben lediglich die strukturellen Parameter Rückschlüsse auf die Bindungssituation in dem P-C-Zr₂-Fragment. Die P-C- und Zr-C-Bindungslängen lassen auf eine ähnliche Delokalisierung der Elektronendichte wie in den Komplexen mit dianionischem Ligandfragment schließen. Dabei zeigen alle Verbindungen zwei leicht unterschiedliche Zr-C-Bindungslängen, die jedoch beide als Bindungen mit hohem Doppelbindungscharakter bezeichnet werden müssen.

Tabelle 7: Vergleich spektroskopischer und struktureller Parameter von Zirkonium-Komplexen mit trianionischen CpPC³⁻-Ligandfragment.

	δ_P /ppm	$\delta_C(C_{1-Cp})$ /ppm ($^1J_{CP}$ /Hz)	$d(P-C_{1-Cp})$ /Å	$d(P-C)$ /Å	$d(Zr-C)$ /Å	$d(Zr-Cp^1)$ /Å
Monoalkylkomplex 25	/	/	1.803(3)/ 1.803(3)	1.681(3)/ 1.679(3)	2.131(3)/2.130(3) 2.204(3)/2.200(2)	2.247(1)/ 2.253(1)
Monobenzylkomplex 30	17.9 ^a	80.6 (130.4)	1.811(3)/ 1.802(3)	1.695(3)/ 1.688(3)	2.123(3)/2.127(3) 2.190(3)/2.194(3)	2.234(1)/ 2.250(2)

^aTHF-d₈.

Anhand der herausgestellten spektroskopischen wie strukturellen Parametern kann für die Bindungssituationen in CpPC-Zirkonium-Komplexen mit Liganden verschiedener Deprotonierungsgrade die in Schema 73 skizzierte Form angenommen werden.



Schema 73: Anzunehmende Bindungssituation in CpPC-Zirkonium-Komplexen in Abhängigkeit des Deprotonierungsgrads des Ligandfragments.

3.4 Synthese und Charakterisierung von CpPC-Titan-Komplexen

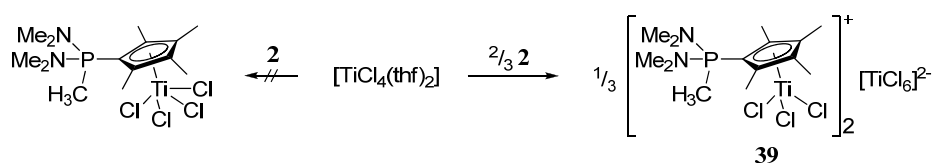
Um die Erkenntnisse der Darstellung von CpPC-Zirkoniumkomplexen, ihrer Koordinationsmodi und Reaktivität auf das leichtere Homologe Titan zu übertragen wurde angestrebt, analoge Synthesewege zu LEWIS-Säure-Base-Addukten und *Constrained-Geometry*-Komplexen des Titans zu untersuchen. Im Rahmen dieses Themengebiets wurden wegweisende Untersuchungen von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis durchgeführt.^[116]

3.4.1 Darstellung von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Titans

SCHMIDBAUR *et al.* zeigten, dass Phosphorylide in Titantetrachlorid-Komplexen als Neutralliganden dienen können.^[25] Daneben konnten von HOLY *et al.* die LEWIS-Säure-Base-Addukte des Titans der postulierten Form $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ti}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_3)\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ mit Cyclopentadienylylidenphosphoran-Ligand beschrieben, jedoch nur spärlich charakterisiert werden.^[30] BERNO *et al.* konnten darüber hinaus einen Titan(III)-Komplex mit dem zwitterionischen Ylidliganden $\text{H}_2\text{C-PPh}_3$ isolieren.^[33] Da die Synthese von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Zirkoniums mit den entwickelten CpPC-Liganden erfolgreich war, sollte untersucht werden, ob das leichtere Homologe Titan ebenso komplexiert werden kann. Dazu wurde das solvatfreie Titantetrachlorid oder aber das THF-Addukt des Titantetrachlorids ($[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$) mit den Liganden **2**, **5** und **6** umgesetzt.

Umsetzung von **2** mit $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$

Die Umsetzung von **2** mit $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ erfolgte in THF bei tiefen Temperaturen, wobei das Reaktionsprodukt als intensiv oranger Niederschlag ausfiel (Schema 74). Eine Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wies u. a. ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 54.4 ppm auf.



Schema 74: Umsetzung von $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ mit dem Phosphorylid **2**.

Eine spektroskopische Charakterisierung des Produktes misslang aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in polaren wie unpolaren Lösungsmitteln. In Acetonitril trat zudem Zersetzung auf. Dennoch gelang es, aus Dichlormethan eine geringe Menge an einkristallinem Material zu gewinnen, welches röntgenkristallographisch untersucht wurde. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass es sich um die salzartige Verbindung **39** handelt, in dem ein Chloratom des Titanvorläufers von dem CpPC-Liganden aus der Koordinationssphäre des Titans verdrängt und ein kationisches LEWIS-Säure-Base-Addukt gebildet wurde. Das freie Chlorid-Anion wurde von einer LEWIS-sauren Titanchloridospezies abgefangen und ein oktaedrisches $[\text{TiCl}_6]^-$ -Anion gebildet.

39 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier monokationischen Adduktfragmenten und zwei dianionischen $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ -Ionen pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus

einem Adduktfragment und einer Hälfte eines inversionssymmetrischen $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ -Ions. Die Molekülstruktur von **39** ist in *Abbildung 19* dargestellt. Die Bildung dieses Strukturmotivs lässt sich mit dem kleineren Ionenradius von Ti^{4+} (0.745 Å, KZ 6) gegenüber Zr^{4+} (0.86 Å, KZ 6) und der damit im Zusammenhang stehenden höheren LEWIS-Acidität des Titans erklären.^[117]

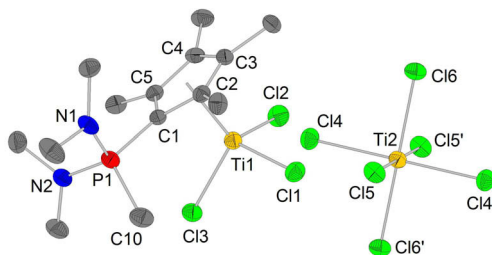


Abbildung 19: Molekülstruktur von 39. Aus Gründen der Übersicht ist nur eines der beiden kationischen Komplexfragmente abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Ti1-Cpⁱ, 2.029(1); Ti1-Cl1, 2.238(1); Ti1-Cl2, 2.222(1); Ti1-Cl3, 2.234(1); P1-C1, 1.792(3); P1-C10, 1.779(3); P1-N1, 1.620(3); P1-N2, 1.620(2); C1-C2, 1.435(4); C1-C5, 1.446(4); C2-C3, 1.410(4); C3-C4, 1.432(4); C4-C5, 1.410(4); Ti2-Cl4, 2.353(1); Ti2-Cl5, 2.340(1); Ti2-Cl6, 2.335(1); Cpⁱ-Ti1-Cl1, 115.7(1); Cpⁱ-Ti1-Cl2, 113.8(1); Cpⁱ-Ti1-Cl3, 116.3(1); Cl1-Ti1-Cl2, 103.2(1); Cl1-Ti1-Cl3, 103.9(1); Cl2-Ti1-Cl3, 102.2(1).

Das Strukturmotiv des Kations lässt sich als *three-legged piano-stool* beschreiben, in dem das Titanatom tetraedisch von drei Chlorid-Liganden und dem Cp-Fragment koordiniert wird. Die Cl-Ti-Cl-Winkel sind dabei mit Werten von 102.2(1)° bis 103.9(1)° etwas spitzer als im idealen Tetraeder. Dagegen sind die Cpⁱ-Ti-Cl-Winkel (113.8(1)° - 116.3(1)°) geringfügig größer, was auf den sterischen Anspruch des Cp-Fragment zurückzuführen ist und schon in den Halbsandwich-Komplex $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{R}_5)\text{Cl}_3]$ (R = H, Me) beobachtet wurde.^{ff} Die Ti-Cl-Bindungslängen im $[\text{CpPC-TiCl}_3]^+$ -Kation stimmen mit den in den Halbsandwich-Komplexen gefundenen überein. Für die Ti1-Cl2-Bindung ist gegenüber den übrigen Ti-Cl-Bindungen ein etwas kleinerer Abstand zu beobachten, der auf die relative Nähe von Cl1 und Cl3 zur Methylgruppe des Ylidliganden zurückzuführen ist. Der kurze Cpⁱ-Ti-Abstand von 2.029(1) Å, der ebenfalls sehr gut mit dem Abstand eines monoanionischen Cp-Fragments zu einer TiCl_3 -Einheit übereinstimmt, ist auf die hohe LEWIS-Acidität zurückzuführen und belegt damit eine ausgeprägte $\text{P}^{\delta+}$ - $\text{Cp}^{\delta-}$ -Ladungsseparation. Dies wird weiterhin durch die lange P-C_{1-Cp}-Bindung von 1.792(3) Å unterstützt. Diese ist damit deutlich länger als die entsprechende Bindung in dem Lithiumiodid-Addukt **3** (d = 1.739(3) Å) und geringfügig länger als in dem LEWIS-Säure-Base-Addukt des Zirkoniums **22** (d = 1.780(2) Å). Die hohe LEWIS-Acidität des formalen $[\text{TiCl}_3]^+$ -Fragments resultiert in einer signifikanten Erhöhung des aromatischen Charakters des Cp-Ringes, was durch eine verminderte Bindungslängenvarianz belegt wird (d(C_{Cp}-C_{Cp}) = 1.410(4) - 1.446(4) Å).

Die positive Partialladung am Phosphoratom wird durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen P1 und C10 stabilisiert, was in einer etwas kürzeren P-C10-Bindung (1.779(3) Å) resultiert. Diese besitzt

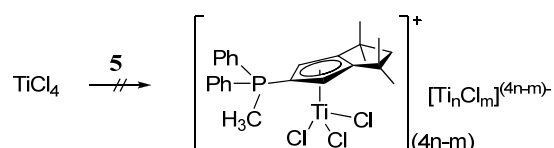
^{ff}R = H: <(Cpⁱ-Ti-Cl) = 114.3° - 117.2°; <(Cl-Ti-Cl) = 102.2(2)° - 104.1(2)°; d(Ti-Cl) = 2.201(5) - 2.248(5) Å; d(Cpⁱ-Ti) = 2.01 Å;^[90e] R = Me: <(Cl-Ti-Cl) = 102.7(2)° - 103.7(2)°; d(Ti-Cl) = 2.242(2) - 2.249(1) Å; d(Cpⁱ-Ti) = 2.021 Å.^[118]

im Lithiumiodid-Addukt **3** eine Länge von 1.803(3) Å im Phosphorylid **2** 1.792(2) Å. Außerdem zeigt **39** deutlich kürzere P-N-Abstände (1.620(3) Å) als sie z. B. in (Me₂N)₃P-CH₂ (1.666(4) - 1.698(4) Å) gefunden wurden.^[64] Winkelsummen um N1 und N2 von 358.4° bzw. 360.0° belegen darüber hinaus eine sp²-Hybridisierung der Stickstoffatome und so eine Stabilisierung der positiven Partialladung am Phosphoratom durch Beteiligung der freien Elektronenpaare der Stickstoffe.

Das Titanatom im dianionischen [TiCl₆]²⁻ wird in der Form eines nahezu idealen Oktaeders koordiniert. Die Cl-Ti-Cl-Winkel weichen mit Werten von 89.6(1)° bis 90.5(1)° nur marginal vom Ideal ab. Die Ti-Cl-Bindungslängen (2.335(1) - 2.353(1) Å) stimmen mit den Bindungslängen in [Ph₄P]₂[TiCl₆] (2.325(1) - 2.354(1) Å)^[119] und [EMIM]₂[TiCl₆]^{gg} (2.335(1) - 2.355(1) Å)^[120] überein.

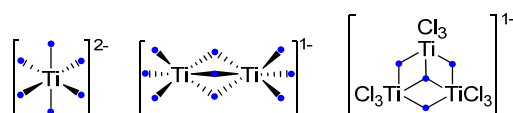
Umsetzung des Phosphorylids **5** mit TiCl₄

Die Umsetzung von **5** mit TiCl₄ wurde in Dichlormethan durchgeführt (Schema 75). Selbst bei tiefen Temperaturen konnte mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie die Bildung von sechs verschiedenen Spezies beobachtet werden.



Schema 75: Versuch der Darstellung eines LEWIS-Säure-Base-Adduktes des Titans mit Phosphorylid **5**.

Eine Erklärung für diese unselektive Reaktion, kann in der Möglichkeit der Ausbildung verschiedener Gegenionen gefunden werden. So wurden in At-Komplexen des Titans verschiedene [Ti_nCl_m]^{(4n-m)-}-Anionen gefunden (Schema 76).^[119-121] Darüber hinaus steigt die Anzahl der möglichen Anionen, wenn weitere Donorliganden vorhanden sind.



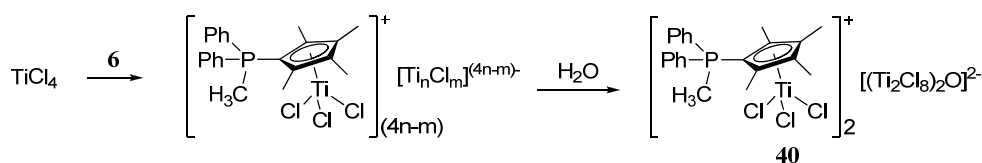
Schema 76: Beispiele beobachteter [Ti_nCl_m]^{(4n-m)-}-Anionen ohne zusätzliche Donorliganden (● symbolisiert einen Chlorid-Liganden).^[119-121]

Umsetzung des Phosphorylids **6** mit TiCl₄

Das Phosphorylid **6** wurde in Dichlormethan bei -78 °C mit einem Überschuss an TiCl₄ umgesetzt (Schema 77). Das Produkt konnte als orangefarbener Feststoff isoliert werden. Anders als **39** ist das Produkt der Umsetzung in Dichlormethan mäßig löslich, so dass eine NMR-spektroskopische Analyse möglich war. Die erhaltene Substanz erwies sich laut ³¹P-NMR-Spektroskopie als eine Mischung zweier Spezies, deren Resonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von δ_P = 8.6 ppm (10%) und 12.7 ppm (90%) beobachtet werden. Eine Trennung beider Verbindungen konnte nicht erreicht werden.

^{gg} EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation.

Die Hauptspezies zeigt im ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 zwei Singulets bei 2.09 und 2.46 ppm, welche den Methylgruppen am Cp-Ring zugeordnet werden können. Die phosphorgebundene Methylgruppe erscheint als Duplett mit einer chemischen Verschiebung von 3.00 ppm und einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 13.1 Hz, was gegenüber dem freien Phosphorylid **6** eine leichte Tieffeldverschiebung bedeutet.^[54b] Eine ähnliche Verschiebungsdifferenz wurde auch für das freie trimethylsilylmethylsubstituierte Phosphorylid **7** und sein ZrCl_4 -Addukt **23** gefunden, so dass von einer Koordination des Liganden an eine TiCl_x -Spezies ausgegangen werden kann. Aufgrund der nur mäßigen Löslichkeit in CD_2Cl_2 ist es nicht möglich, die quartären Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum aufzulösen.



Schema 77: Umsetzung von TiCl_4 mit dem Phosphorylid **6** und Hydrolyse zu **40**.

Aus einer Lösung in Dichlormethan gelang es durch Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle einer Verbindung zu erhalten und diese röntgenkristallographisch zu untersuchen. Die Strukturanalyse zeigte, dass es sich um das Produkt einer Chlorid-Verdrängung aus der Koordinationssphäre des TiCl_4 unter Bildung der kationischen Einheit $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]^+$ handelt. Als Gegenion wird das vierkernige, über ein Sauerstoffatom verknüpfte Dianion $[(\text{Ti}_2\text{Cl}_8)_2\text{O}]^{2-}$ gefunden. Die Bildung dieses Anions wird auf eingeschleppte Feuchtigkeitsspuren während der Lagerung der Probe im Eisschrank zurückgeführt, so dass keine genaue Aussage über das ursprüngliche Anion gemacht werden kann.

Die Verbindung **40** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit und einem Dichlormethan-Molekül pro Elementarzelle, wobei die asymmetrische Einheit lediglich ein kationisches Strukturmotiv und eine Hälfte des inversionssymmetrischen Dianions enthält. Die Molekülstruktur von **40** ist in *Abbildung 20* dargestellt.

Im kationischen $[\text{CpPCl}_2]^+$ -Fragment wird erneut das Strukturmotiv des *three-legged piano-stool* gefunden, in dem das Titanatom in verzerrt tetraedrischer Form koordiniert wird. Die Struktur des Kations ist der in **39** sehr ähnlich. So sind die $\text{Cp}^i\text{-Ti-Cl}$ -Winkel ($112.8(1)^\circ$ - $115.7(1)^\circ$) aufgrund des sterischen Anspruchs des Cp-Ringes gegenüber dem idealen Tetraederwinkel aufgeweitet, die Cl-Ti-Cl -Winkel ($103.1(1)^\circ$ - $105.3(1)^\circ$) hingegen ein wenig spitzer. Für die Ti-Cl -Bindungslängen werden typische Werte gefunden. Der Cp-Ring koordiniert in einer symmetrischen η^5 -Koordination an das Titanatom, was durch sehr ähnliche Bindungsabstände zwischen Ti1 und den Kohlenstoffatomen des Cp-Ringes belegt wird ($\Delta_{\text{max}}(d(\text{Ti-C}_{\text{Cp}})) = 0.05\text{ \AA}$).

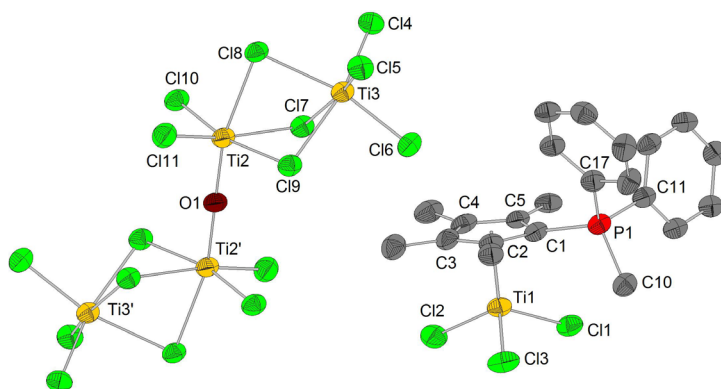


Abbildung 20: Molekülstruktur der Verbindung **40**. Aus Gründen der Übersicht ist nur eines der beiden kationischen Komplexfragmente abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Ti1-Cpⁱ, 2.040(2); Ti1-Cl1, 2.231(2); Ti1-Cl2, 2.224(2); Ti1-Cl3, 2.222(2); P1-C1, 1.795(5); P1-C10, 1.797(3); P1-C11, 1.804(5); P1-C17, 1.789(5); C1-C2, 1.452(7); C1-C5, 1.437(7); C2-C3, 1.404(7); C3-C4, 1.446(7); C4-C5, 1.404(7); Ti2-O1, 1.787(1); Ti2-Cl7, 2.471(1); Ti2-Cl8, 2.535(1); Ti2-Cl9, 2.465(2); Ti2-Cl10, 2.238(2); Ti2-Cl11, 2.234(2); Ti3-Cl4, 2.206(2); Ti3-Cl5, 2.218(1); Ti3-Cl6, 2.231(1); Ti3-Cl7, 2.496(1); Ti3-Cl8, 2.470(1); Ti3-Cl9, 2.510(2); Cpⁱ-Ti1-Cl1, 115.1(1); Cpⁱ-Ti1-Cl2, 112.8(1); Cpⁱ-Ti1-Cl3, 115.7(1); Cl1-Ti1-Cl2, 105.3(1); Cl1-Ti1-Cl3, 103.1(1); Cl2-Ti1-Cl3, 103.6(1); O1-Ti2-Cl8, 166.6(1).

Der Ti-Cpⁱ-Abstand ist mit einer Länge von 2.040(2) Å nur wenig gegenüber den Halbsandwich-Komplexen mit monoanionischem Cp-Fragment [Ti(C₅R₅)Cl₃] (R = H, Me)^{ff} verlängert. Der erhöhte aromatische Charakter des Cp-Ringes wird an der verringerten Bindungslängenvarianz der C_{Cp}-C_{Cp}-Bindungen (1.404(7) - 1.452(7) Å) innerhalb des Cp-Ringes und einer deutlich längeren P1-C1-Bindung (1.795(5) Å vs. 1.720(2) Å in **6**)^[54b] als im freien Phosphorylid deutlich. Die P1-C10-Bindungen von **40** und dem freien Phosphorylid **6** besitzen mit 1.797(5) Å eine identische Länge.

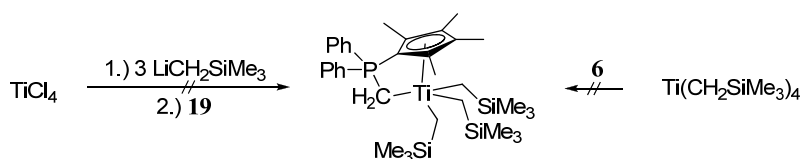
Das inversionssymmetrische Anion lässt sich als vier miteinander verknüpfte Oktaeder beschreiben, wobei jeweils zwei Oktaeder über gemeinsame Flächen und zwei dieser dinuklearen Einheiten über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind. Die Eckenverknüpfung erfolgt über die inversionssymmetrische Ti2-O1-Ti2'-Brücke. Mit einer Länge von 1.787(1) Å befindet sich die Ti2-O1-Bindung im selben Bereich wie er z. B. im neutralen [(TiCl₃)₂O(thf)₂] gefunden wurde.^[122] Die Oktaeder sind leicht verzerrt. Dabei sind die von verbrückenden Chloratomen eingeschlossenen Cl-Ti-Cl-Winkel kleiner als 90°, die von nicht verbrückenden Chloratomen größer als 90°. Die Ti-Cl-Bindungslängen variieren sehr stark zwischen verbrückenden (2.465(2) - 2.535(1) Å) und nicht verbrückenden Chloratomen (2.218(1) - 2.238(2) Å). Dies stimmt mit den Beobachtungen in z. B. [Ti₂Cl₉]⁻ überein.^[121a]

3.4.2 Versuche zur Darstellung von CpPC-Alkylkomplexen des Titans

Bei der Darstellung von CpPC-Alkylkomplexen des Zirkoniums haben sich sowohl Alkaneliminierungsreaktionen (Phosphorylide **2** und **6**) als auch kombinierte Salz-/Alkaneliminierungsreaktionen (Phosphorylide **2**, **4-6**) bewährt. Zur Untersuchung der Anwendbarkeit dieser Synthesewege auf Titan wurde das Phosphorylid **6** bzw. das entsprechende Lithiumphosphoniumdiylid **19** mit Ti(CH₂SiMe₃)₄ bzw. Ti(CH₂SiMe₃)₃Cl umgesetzt.

Die Umsetzung von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit **6** erfolgte in dem Lösungsmittelgemisch Benzol/THF im Verhältnis 5:1, wie es sich zur Synthese des Zirkoniumdialkylkomplexes **27** bewährt hat (*Schema 78*). Jedoch zeigte sich, dass selbst bei sehr harschen Temperaturen keine Reaktion zu eintritt.

Die verminderte Reaktivität des $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ lässt sich auf das höhere Ionenpotential des Titans gegenüber Zirkonium erklären. Daraus resultiert ein höherer kovalenter Anteil der Ti-C-Bindung und damit eine geringere Basizität. Darüber hinaus wird das Titanatom in $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ aufgrund seines kleineren Ionenradius besser von den Alkylgruppen abgeschirmt und kann so nicht durch den Liganden präkoordiniert werden. Im Gegensatz zum Zirkonium wurden für $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ bisher keine Addukte mit zusätzlichen Neutralliganden in der Literatur beschrieben.

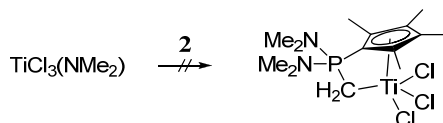


Schema 78: Versuche zur Darstellung von CpPC-Titanalkylkomplexen.

Die Umsetzung des Lithiumphosphoniumdiylids **19** mit *in situ* generiertem $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3\text{Cl}$ wurde analog zu der Verfahrensweise durchgeführt, die im Falle des Zirkoniums erfolgreich war und zur Isolierung der Zirkoniumdialkylkomplexe **25-27** und des Trialalkylkomplexes **24** führte. Aufgrund des hohen Oxidationspotentials des Titan(IV) wurde die Generierung der gemischten Chloro-Alkyl-Spezies bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ anstatt bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.^[117] Die Zugabe von **19** zu dem Präkursor erfolgte bei tiefen Temperaturen ($T = -78\text{ }^\circ\text{C}$). Trotz dieser milden Bedingungen konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nur ein unselektiver Reaktionsverlauf mit fünf phosphorhaltigen Produktspezies festgestellt werden. Versuche zur Trennung oder Charakterisierung der einzelnen Reaktionsprodukte wurden nicht unternommen.

3.4.3 Versuch zur Darstellung von CpPC-Chloridokomplexen des Titans

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von CpPC-Titanalkylkomplexen ist die Derivatisierung von Titanhalogenid-Verbindungen, die ihrerseits interessante Verbindungen darstellen. So werden neben Titanmethylspezies häufig Chloride als Präkatalysatoren in der Polymerisation von Olefinen eingesetzt.^[123] Aufgrund der Erfahrungen, die bei den Versuchen zur Darstellung von CpPC-Zirkoniumchlorid-Komplexen gemacht wurden, und des hohen Oxidationspotentials des Titans in der Oxidationsstufe +IV wurde darauf verzichtet, die Umsetzungen von reinen Titanchloridvorläufern mit deprotonierten Ylidliganden zu untersuchen.



Schema 79: Versuch der Darstellung eines CpPC-Titanchloridkomplexes.

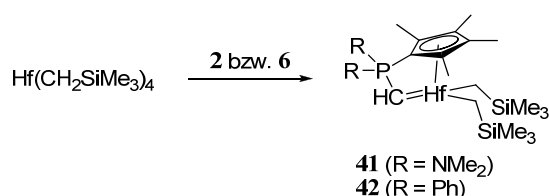
Stattdessen wurde das Phosphorylid **2** mit dem sterisch wenig abgesättigten $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ umgesetzt, um unter Amineliminierung eine Verbindung der Formel $[\text{Ti}\{\text{CH}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_3]$ zu erhalten. Die Umsetzung erfolgte in Toluol. Jedoch konnte auch nach langer Reaktionsdauer bei erhöhten Temperaturen weder eine Amineliminierung noch Adduktbildung beobachtet werden.

3.5 Synthese und Charakterisierung von CpPC-Hafnium-Komplexen

Hafnium ist mit Abstand das seltenste Metall der 4. Gruppe und kommt ausschließlich in Begleitung des Zirkoniums vor. Aus diesem Grund wurde es erst 1923 und damit über 130 Jahre nach seinen leichteren Homologen entdeckt.^[117] Seit jeher ist seine Bedeutung für katalytische Anwendungen untergeordnet. Gerade in den letzten Jahren mehren sich jedoch Berichte, in denen konkurrenzfähige Hafnium-Komplexe als Präkatalysatoren für die Olefinpolymerisation, zur Aktivierung von CH- und SiH-Bindungen oder zur N_2 -Fixierung vorgestellt werden.^[124] Mit CpPC²⁻-Liganden gelang es im Rahmen dieser Arbeit Phosphoniumalkyliden-Zirkonium-Komplexe darzustellen, die vergleichbare spektroskopische und strukturelle Eigenschaften wie Zirkoniumalkyliden-Verbindungen aufweisen. Hafniumalkyliden-Verbindungen wurden in der Literatur nur äußerst selten beschrieben und charakterisiert.^[125] Aus diesen Gründen sollten die für CpPC-Zirkoniumkomplexe erarbeiteten Synthesevorschriften auf das höhere Homologe Hafnium übertragen werden. Im Rahmen dieses Themengebiets wurden richtungsweisende Untersuchungen von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis durchgeführt.^[116]

3.5.1 Darstellung von CpPC-Hafniumkomplexen

Analog zu der Darstellung der CpPC-Zirkoniumdialkylkomplexe **25** und **27** durch eine Alkaneliminierungsreaktion gelang die Darstellung der analogen Hafnium-Komplexe durch Reaktion der Phosphorylide **2** und **6** mit $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (Schema 80).

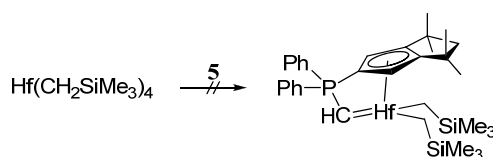


Schema 80: Darstellung der Hafniumdialkylkomplexe **41** und **42** durch Alkaneliminierung.

In einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol und THF im Verhältnis 5:1 konnten die CpPC-Hafniumdialkylkomplexe **41** und **42** in selektiven Reaktionen mit moderaten Ausbeuten dargestellt werden. Geringe Mengen an Nebenprodukten konnten durch Extraktion des gewünschten Produkts mit Hexan abgetrennt werden.

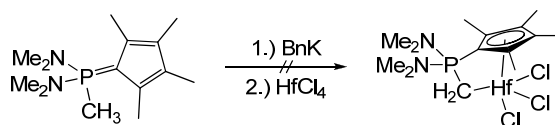
Die Hafnium-Komplexe zeigen in ihren spektroskopischen Daten nur geringe Unterschiede zu den analogen CpPC-Zirkoniumkomplexen. So werden hochfeldverschobene Resonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum bei 29.7 ppm (**41**) bzw. -9.1 ppm (**42**) gefunden. Einen offensichtlichen Unterschied zeigt die chemische Verschiebung des ylidischen PCH-Protons. Dieses ist in den Hafnium-Komplexen mit

chemischen Verschiebungen von 4.94 bzw. 4.80 ppm gegenüber den Zirkonium-Analoga um etwa 1 ppm ins Hochfeld verschoben. Eine ähnliche Beobachtung wurde ebenfalls von BALDWIN *et al.* in $[M(\text{CH-PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]$ ($M = \text{Hf, Zr}$)^{hh} beschrieben und wird generell für Protonen von Hafnium-gebundenen Kohlenstoffatomen beobachtet.ⁱⁱ Die phosphorgebundenen Kohlenstoffatome (PCH, 1-Cp) zeigen jedoch in chemischer Verschiebung und $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten (z. B. $\delta_{\text{C}}(\text{C}_{1-\text{Cp}}) = 83.0$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 148.0$ Hz (**41**) vs. $\delta_{\text{C}}(\text{C}_{1-\text{Cp}}) = 81.2$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 149.0$ Hz (**25**)) sehr gute Übereinstimmungen zu den entsprechenden Phosphoniumalkyliden-Zirkonium-Komplexen. Aus diesem Grund kann von sehr ähnlichen Bindungsverhältnissen in den $M\{\text{CH-PR}_3\}$ -Fragmenten ausgegangen werden.



Schema 81: Versuch der Umsetzung von $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit dem Phosphorylid **5**.

Wie zuvor für $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ beobachtet erlaubt es die Reaktivität von $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ nicht das sterisch anspruchsvollere Phosphorylid **5** in einer selektiven Reaktion zu deprotonieren. Schon bei Raumtemperatur konnte die langsame Bildung verschiedener Spezies verfolgt werden. Eine selektive Reaktion lies sich weder bei tiefen Temperaturen noch durch verlängerte Reaktionszeiten verwirklichen.



Schema 82: Umsetzung von HfCl_4 mit dem *in situ* deprotoniertem Phosphorylid **2**.

Als ebenso unselektiv erwies sich die Umsetzung des *in situ* mit BnK deprotonierten Liganden **2** mit Hafniumtetrachlorid. Trotz sehr tiefer Temperaturen konnte lediglich eine unselektive Reaktion beobachtet werden. Der Versuch der Trennung der gebildeten Reaktionsprodukte blieb erfolglos. Dieser Befund zeigt deutlich, dass die in der Literatur häufig zur Darstellung von *constrained-geometry*-Komplexen herangezogene Salzeliminierungsrouten nur bedingt zur Synthese von CpPC-Komplexen der vierten Gruppe geeignet ist.^[57]

3.5.2 Reaktivitätsuntersuchungen an CpPC-Alkylkomplexen des Hafniums

Die Reaktivitätsuntersuchungen von CpPC-Zirkoniumdialkylkomplexen zeigten, dass **25-27** analog zu den von ERKER *et al.* untersuchten Sandwichkomplexen $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{R}]$ ($\text{R} = \text{Ph, Et}$)^[29, 44-45] mit Elektrophilen unter Insertion in die Phosphoniumalkyliden-Zirkonium-Bindung reagieren. Ein entscheidender Unterschied wurde bei der Reaktion von **27** mit Methylisocyanid beobachtet. Dort wurde im Gegensatz zu den Untersuchungen von ERKER *et al.* ebenfalls eine Insertion in die

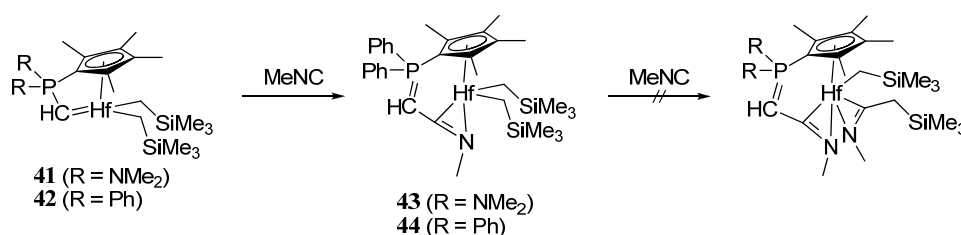
^{hh} $M = \text{Hf}$: $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}) = 4.37$ ppm; $M = \text{Zr}$: $\delta_{\text{H}}(\text{PCH}) = 5.92$ ppm.^[27a]

ⁱⁱ z. B. $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$: $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2\text{Hf}) = 0.57$ ppm vs. $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$: $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2\text{Zr}) = 1.18$ ppm.^[88b]

Zirkonium-Alkyl-Bindung beobachtet. Der Vergleich der spektroskopischen Daten der Hafniumdialkylverbindungen **41** und **42** und den analogen Zirkonium-Komplexen lässt auf identische Bindungsverhältnisse schließen. Untersuchungen der Standardbildungsenthalpien von Metall-Kohlenstoff-Bindungen der Metalle der 4. Gruppe zeigten, dass die Stärke der M-C-Bindung mit steigender Ordnungszahl zunimmt.^[126] Um zu ergründen, ob die dargestellten CpPC-Hafnium-Komplexe dennoch eine vergleichbare Reaktivität wie ihre analogen Zirkonium-Komplexe besitzen, wurden diese mit den Elektrophilen Methylisocyanid (MeNC), Diisopropylcarbodiimid (DIC) und Kohlenstoffmonoxid umgesetzt.

Reaktivität der Dialkylkomplexe **41** und **42** gegenüber Methylisocyanid

Die Reaktivität von **41** und **42** gegenüber MeNC wurde analog zu der Umsetzung des entsprechenden Zirkoniumkomplexes (**27**) im NMR-Maßstab in C₆D₆ durchgeführt. Bei der Zugabe des MeNC wurde eine spontane Braunfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen zeigt jeweils eine selektive Reaktion zu einer neuen Spezies (**43** bzw. **44**, Schema 83) an.



Schema 83: Umsetzung der Hafniumdialkylkomplexe **41** und **42** mit Methylisocyanid.

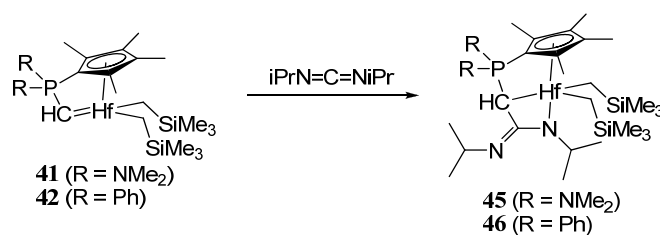
Die gebildeten Spezies zeigen im ¹H-NMR-Spektrum Signale, die jeweils C_s-symmetrischen Komplexen zugeordnet werden können. Die Insertion erfolgte somit lediglich in die Phosphoniumalkyliden-Hafnium-Bindung und keineswegs in eine der Hafniumalkyl-Bindungen. Im ³¹P-NMR-Spektrum werden für die einfachen Insertionsprodukte **43** und **44** jeweils Singulets bei 70.1 bzw. 32.4 ppm beobachtet, was ähnlich zu dem Zr-Komplex eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber den Dialkylkomplexen bedeutet. Die charakteristischen Signale der Insertionsprodukte in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren unterscheiden sich nur wenig von den analogen Resonanzen der Zr-Verbindungen. Die Resonanz des ylidischen Methinprotons wird bei 4.97 ppm (²J_{HP} = 43.7 Hz, **43**) bzw. 5.24 ppm (²J_{HP} = 49.5 Hz, **44**) beobachtet, was gegenüber den Dialkylkomplexen keine signifikante Änderung in der chemischen Verschiebung bedeutet. Die ²J_{HP}-Kopplungskonstanten und vor allem die ¹J_{CP}-Kopplungskonstanten der Methingruppen sind jedoch erheblich erhöht und lassen auf einen deutlich höheren Doppelbindungscharakter der P-C-Bindung schließen. Auch von ERKER *et al.* konnte eine deutliche Steigerung der ²J_{HP}- bzw. ¹J_{CP}-Kopplungskonstanten in [Hf{C(NMe)CH-PPh₃}(C₅H₅)Et]^[44] im Vergleich zu [Hf{CH-PPh₃}(C₅H₅)Et]^[28c] festgestellt werden, wenngleich röntgenkristallographische Untersuchungen an Einkristallen beider Verbindung eine Verlängerung der P-C-Bindung infolge der Isocyanid-Insertion belegten. Eine größere Wechselwirkung zwischen dem

Kohlenstoffatom und dem Phosphoratom als in den Dialkylkomplexen **41** und **42** muss somit auf eine verringerte Delokalisierung der Elektronendichte im PCH-Fragment zurückgeführt werden. Die chemischen Verschiebungen der quartären Kohlenstoffatome der Isocyanidgruppen werden mit Werten von 227.5 ppm (**43**) bzw. 232.7 ppm (**44**) in einem Bereich detektiert, der zuvor bereits für *constrained-geometry*-Komplexe mit Iminoacyl-Liganden gefunden wurde.^[127]

Eine weitere Insertion eines Methylisocyanid-Moleküls in eine Hafnium-Alkyl-Bindung wurde auch bei erhöhten Temperaturen nicht beobachtet. Eine Erklärung liefert die im Vergleich zum Zirkonium stärkere Hf-C-Bindung.^[126] Diese wird durch stärkere Metall-Ligand- σ -Bindungen begründet, die wiederum auf eine durch relativistische Effekte hervorgerufene Kontraktion des 6s-Orbitals zurückgeführt wird.^[125a] So konnten ERKER *et al.* in Konkurrenzexperimenten zwischen $[\text{Hf}\{\text{CH-PPh}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Et}]$ und $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Et}]$ mit Benzylisocyanid eine fünfmal höhere Reaktionsgeschwindigkeit der Insertion des Isocyanids in die Phosphoniumalkyliden-Zirkonium-Bindung feststellen. Eine Insertion des Isocyanids in die noch weniger reaktive Hafnium-Alkyl-Bindung kann damit als sehr unwahrscheinlich eingestuft werden, was durch den experimentellen Befund unterstützt wird.

Reaktivität der Dialkylkomplexe **41** und **42** gegenüber Diisopropylcarbodiimid

Aufgrund der geringen Anzahl an beschriebenen Phosphoniumalkyliden- oder Alkyliden-Hafnium-Verbindungen ist nur wenig über ihre Reaktivität gegenüber zu Kohlenstoffdioxid isoelektronischen Elektrophilen bekannt. Zwar untersuchten ERKER *et al.* die Reaktivität von Phosphoniumalkyliden-Hafnium-Verbindungen gegenüber Kohlenstoffmonoxid, Isocyaniden und Ketonen, nicht jedoch gegenüber Carbodiimiden. Trotz der Anwendung von Hafniumamidinato-Komplexen zur Abscheidung von Hafniumdioxid durch metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (*organometallic chemical vapor deposition*, OMCVD), wurde die Insertion von Carbodiimiden in Hafniumalkylbindungen bisher kaum untersucht und die Amidinato-Komplexe zumeist durch Umsetzung von Hafniumchlorid-Vorläufern mit Lithiumamidinaten dargestellt.^[128] Aufgrund der gefundenen Reaktivitätsunterschiede der Phosphoniumalkyliden-Zirkonium- und -Hafnium-Bindung gegenüber der Methylisocyanid-Insertion sollte untersucht werden, ob eine Insertion des sterisch gehinderten Diisopropylcarbodiimids in die Hafniumdialkylkomplexe **41** bzw. **42** möglich ist. Dazu wurden **41** und **42** im NMR-Maßstab mit DIC in C_6D_6 bei 60 °C umgesetzt.



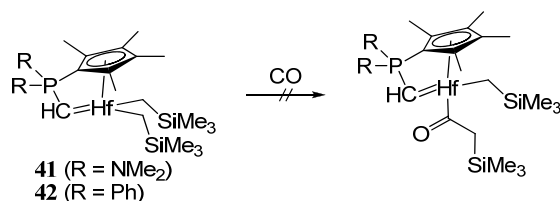
Schema 84: Umsetzung von **41** und **42** mit Diisopropylcarbodiimid.

Nach einer Stunde konnten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie in beiden Versuchen selektive Umsetzungen festgestellt werden (*Schema 84*). Die Produkte der Insertion **45** und **46** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum gegenüber den Dialkylkomplexen deutlich tieffeldverschobene Resonanzen bei 46.1 bzw. 0.7 ppm. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden Signale beobachtet, die auf C_s -symmetrische Verbindungen schließen lassen. Die Spektren des Inertionsprodukt **45** stimmen sehr gut mit den für die analoge Zirkoniumspezies **37** beobachteten überein. Es erfolgt erneut eine unsymmetrische Koordination des Amidinat-Liganden über lediglich ein Stickstoffatom, so dass jeweils zwei verschiedene Isopropylgruppen beobachtet werden. Das Methinproton wird sowohl gegenüber den Dialkylkomplexen als auch den Isocyanid-Insertionsprodukten deutlich hochfeldverschoben bei 1.35 bzw. 2.10 ppm detektiert. Das Methin-Kohlenstoffatom von **45** erscheint deutlich hochfeldverschoben bei 13.4 ppm.^{jj} Die $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 105.0 Hz belegt eine deutlich gesteigerte Wechselwirkung zum Phosphoratom als im Dialkylkomplex **41** (60.5 Hz), die jedoch deutlich geringer als in dem Isocyanid-Insertionsprodukt **43** (194.6 Hz) ist. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Ringes erscheint als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 150.7 ppm und einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 153.2 Hz und bewegt sich damit im selben Bereich, der für **41** ($\delta_{\text{C}} = 83.0$ ppm, $^1J_{\text{CP}} = 148.0$ Hz) beobachtet wurde, was eine gute Übereinstimmung mit dem analogen Zirkonium-Komplex bedeutet. Aufgrund der Übereinstimmungen an spektroskopischen Daten kann für den modifizierten Ylidliganden in Lösung ein identischer Koordinationsmodus wie im Falle des Zirkoniums angenommen werden, der im Falle von **38** im Festkörper untersucht werden konnte.

Reaktivität von $\text{L1/4CHHf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ gegenüber Kohlenstoffmonooxid

Für die CpPC-Zirkonium-Komplexe **25-27** konnten lediglich unselektive Umsetzungen mit Kohlenstoffmonooxid (CO) festgestellt werden, während ERKER *et al.* für Phosphoniumalkyliden-Zirkonium- und -Hafnium-Komplexe trotz der Gegenwart eines zusätzlichen Alkyliliganden selektive Insertionen eines CO-Moleküls in die Phosphoniumalkyliden-Zirkonium-Bindung zu η^2 -Acylkomplexen beobachten konnten.^[45] Als Ursache für den unselektiven Reaktionsverlauf wurden neben möglichen Feuchtigkeitsspuren Mehrfachinsertionen, wie sie ELFFERDING und HANGALY an CpPN-Zirkonium- und -Seltenerdmetall-Komplexen beobachten konnten, verantwortlich gemacht. Aufgrund der stärkeren Hf-C- σ -Bindung sollten Insertionen in die Hafniumalkyl-Bindung benachteiligt sein und damit als Nebenreaktion vernachlässigbar sein. Um diese These zu überprüfen, wurden **41** und **42** unter den gleichen Bedingungen wie **25-27** mit CO umgesetzt.

^{jj} Aufgrund zu geringer Intensität des ^{13}C -NMR-Spektrums von **46** konnten die Signale einiger quartärer Kohlenstoffatome und des Methin-Kohlenstoffatoms nicht aufgelöst werden.



Schema 85: Umsetzung der Hafniumdialkylkomplexe **41** und **42** mit Kohlenstoffmonooxid.

Die Umsetzung erfolgte mit durch konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxid und Calciumchlorid getrocknetem CO-Gas im NMR-Maßstab bei Raumtemperatur.

Es konnte für beide Dialkylhafniumkomplexe mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine unselektive Reaktion beobachtet werden. So wurden in beiden Versuchen fünf bis sechs phosphorhaltige Reaktionsprodukte nachgewiesen. Es wurden ebenfalls Signale im Bereich der freien Ylide gefunden, was darauf schließen lässt, dass zumindest anteilsweise eine Zersetzung der Komplexe aufgrund eingeschleppter Feuchtigkeitsspuren eintrat.

3.6 Synthese und Charakterisierung von CpPC-Vanadium-Komplexen

Neben umfangreichen Untersuchungen zur Bedeutung von Vanadium in ökologischen Systemen und Prozessen auf mikrobieller Ebene,^[129] wurde vor allem die Anwendung von Vanadiumkomplexen in katalysierten organischen Reaktionen und Oxidationen erforscht.^[130] Als wichtigste industrielle Verbindung dient Vanadiumpentoxid (V_2O_5) als Kontaktkatalysator bei der Herstellung von Schwefelsäure.^[131] Daneben hat in den letzten Jahrzehnten die Anwendung verschiedener Vanadium-basierter ZIEGLER-NATTA-Katalysatorsysteme in der Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen und Dienen zu Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuken (EPDM) dramatisch zugenommen.^[132] Dabei wird davon profitiert, dass die Polymerisationsaktivität der Ethen-Homopolymerisation geringer als die der üblichen Katalysatorsysteme ist, dafür aber eine hohe Comonomereinbaurate erzielt wird. Eine höhere Polymerisationsaktivität in der Ethenpolymerisation wurde durch *constrained-geometry*-Komplexe des Vanadiums erreicht.^[133] Aus diesem Grund wurden CpPC-*constrained-geometry*-Komplexe des Vanadiums als aussichtsreiche Zielverbindungen ausgewählt um bereits erarbeitete Synthesestrategien zu übertragen. Da im Allgemeinen Vanadium-Komplexe in der Oxidationsstufe +III als die katalytisch aktive Spezies angenommen werden,^[134] wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Umsetzungen mit Vanadium(III)-Vorläufern untersucht.

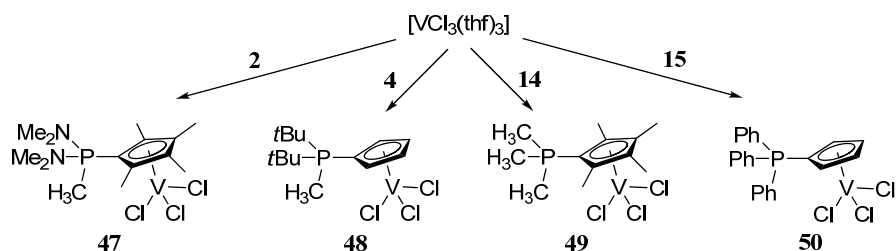
3.6.1 Darstellung von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Vanadiums

In der eigenen Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass neutrale bzw. zwitterionische Cyclopentadienylylidenaminophosphoran-Liganden (CpPN^{R}) eine ausreichend hohe LEWIS-Basizität besitzen um drei THF-Neutralliganden aus der Koordinationssphäre des Vanadiums im Solvens-Addukt $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ zu verdrängen und zwitterionische LEWIS-Säure-Base-Addukte der Form $[\text{V}\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{-PR}'_2\text{-NHR}''\}_2\text{Cl}_3]$ zu bilden.^[135] NEUWALD beschrieb eine vergleichbare Ligandverdrängung durch das Phosphorylid $\text{Me}_3\text{PC}_5\text{Me}_4$ (**14**) an $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$.^[58] Darüber hinaus zeigten die Umsetzungen von

CpPC-Liganden mit Titanatetrachlorid im Rahmen dieser Arbeit, dass selbst ein anionischer Chlorido-Ligand von dem LEWIS-basischen Cp-Fragment der CpPC-Liganden verdrängt werden kann. Erste Vanadium-Komplexe mit Yliden als Neutralliganden wurden von BERNO *et al.* in Form der Ylidaddukte $[V^{III}(CH_2-PPh_3)(NR_2)_2Cl]$ ($R = SiMe_3, Cy$) dargestellt.^[33] Eine logische Schlussfolgerung dieser Erkenntnisse war der Versuch LEWIS-Säure-Base-Addukte des Vanadiumtrichlorids darzustellen und zu charakterisieren.

Die Umsetzung der Phosphorylide **2**, **4**, **14** und **15** erfolgte bei Raumtemperatur durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels zu einem Gemisch äquimolarer Mengen an $[VCl_3(thf)_3]$ und dem entsprechenden Liganden. Die Umsetzung zu den LEWIS-Säure-Base-Addukten **47-50** (Schema 86) geschah sehr rasch. Da alle Verbindungen unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Diethylether sind und ihre Löslichkeit in THF und Dichlormethan sehr stark vom Phosphorylid abhängt, konnten die Addukt-Komplexe in guten Ausbeuten durch Filtration isoliert werden.

Die Verbindungen **48** und **50** sind in THF praktisch unlöslich, in Dichlormethan nur sehr schwer löslich, was eine Charakterisierung dieser Verbindungen erschwerte. **47** und **49** hingegen sind mäßig löslich in THF, aber sehr gut löslich in Dichlormethan.



Schema 86: Darstellung von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Vanadiums.

Den Verbindungen ist gemein, dass es sich aufgrund der zwei ungepaarten Elektronen des d^2 -konfigurierten Vanadium(III) um paramagnetische Verbindungen handelt. Eine Auswertung von 1H -NMR-Spektren zur Strukturbestimmung ist daher nur bedingt möglich. Außerdem zeigen die Verbindungen eine ausgesprochene Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit, was die Charakterisierung mittels Massenspektrometrie behindert.

Eine Charakterisierung der Verbindungen erfolgte darum größtenteils mittels Elementaranalyse und Röntgenkristallstrukturanalyse. Um letztere durchzuführen wurden einkristalline Proben von **47** durch Überschichten einer gesättigten Lösung in Dichlormethan mit Diethylether bei Raumtemperatur und von **49** aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die geringe Löslichkeit von **50** in Dichlormethan erlaubte die Kristallisation der Verbindung in Dichlormethan bei $4\text{ }^\circ\text{C}$. **48** konnte durch diffusionskontrollierte Reaktion der beiden Edukte in Dichlormethan in einkristalliner Form erhalten werden.

47 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur von **48** konnte in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gelöst und verfeinert werden. In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch ununterscheidbare Komplexmoleküle. **49** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten und je ein Dichlormethan-Molekül in der Elementarzelle. Für **50** wurde die orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle gefunden. Pro Komplexmolekül ist ein Dichlormethan-Molekül in der Kristallpackung vorhanden. Die Molekülstrukturen von **47** (links) und **48** (rechts) sind in *Abbildung 21*, die von **49** (links) und **50** (rechts) in *Abbildung 22* dargestellt.

In allen Festkörperstrukturen wird das Motiv des *three-legged piano-stools* verwirklicht. Darin binden die Liganden in einer verzerrt tetraedrischen Koordination an das Vanadiumatom. Die Winkel unterscheiden sich dabei zum Teil deutlich vom idealen Tetraederwinkel. Es werden Cl-V-Cl-Winkel von $92.2(1)^\circ$ bis zu $104(1)^\circ$ gefunden, was auf den sterischen Anspruch der Cp-Fragmente zurückgeführt werden kann. Entsprechend weiter sind die $\text{Cp}^i\text{-V-Cl}$ -Winkel von $117.1(1)^\circ$ bis $121.8(1)^\circ$, wobei die Substitution am Cp-Ring keinen großen Einfluss auf diese Winkel hat.

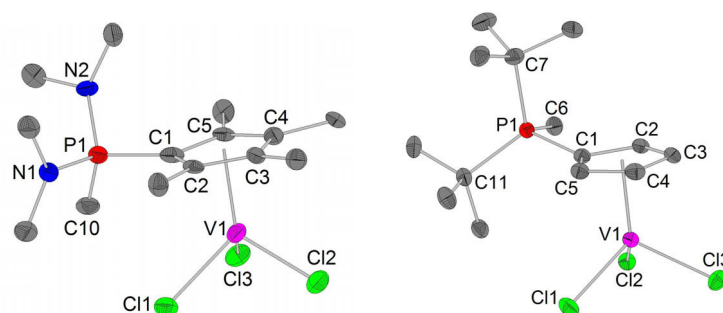
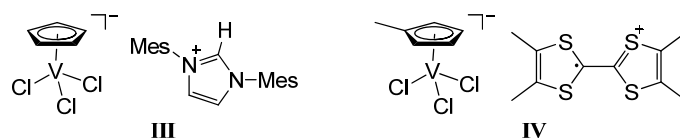


Abbildung 21: Molekülstrukturen von 47 (links) und 48 (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: 47: V1-Cpⁱ, 1.982(3); V1-Cl1, 2.345(2); V1-Cl2, 2.277(2); V1-Cl3, 2.328(2); P1-C1, 1.760(6); P1-C10, 1.768(6); P1-N1, 1.640(6); P1-N2, 1.626(5); C1-C2, 1.440(8); C1-C5, 1.475(9); C2-C3, 1.428(8); C3-C4, 1.429(9); C4-C5, 1.395(7); Cpⁱ-V1-Cl1, 121.8(1); Cpⁱ-V1-Cl2, 118.7(1); Cpⁱ-V1-Cl3, 118.3(1); C1-P1-N2, 105.3(3); C1-P1-N1, 114.6(3); P1-C1-C2-C3, 173.6(5); 48: V1-Cpⁱ, 1.982(1); V1-Cl1, 2.285(1); V1-Cl2, 2.339(1); V1-Cl3, 2.281(1); P1-C1, 1.787(2); P1-C6, 1.796(2); P1-C7, 1.860(2); P1-C11, 1.857(2); C1-C2, 1.437(2); C1-C5, 1.426(2); C2-C3, 1.400(2); C3-C4, 1.417(2); C4-C5, 1.397(2); Cpⁱ-V1-Cl1, 120.5(1); Cpⁱ-V1-Cl2, 119.2(1); Cpⁱ-V1-Cl3, 117.4(1); C1-P1-C7, 104.7(1); C7-P1-C11, 116.4(1); P1-C1-C2-C3, 162.1(1).

Die Abstände zwischen dem Centroid des Cp-Ringes und dem Vanadiumatom sind in **47** (1.982(3) Å) und **48** (1.982(1) Å) identisch. **50** zeigt mit einem V1-Cpⁱ-Abstand von 1.988(1) Å einen geringfügig längeren Abstand, **49** mit 1.970(1) Å einen leicht kürzeren Abstand. An diesen marginalen Unterschieden lässt sich die leicht unterschiedliche LEWIS-Basizität der Ylid-Liganden erkennen. Sie zeigen Cpⁱ-V-Bindungslängen und Cpⁱ/Cl-V-Cl-Winkel, die im gleichen Bereich liegen, wie sie in anionischen Vanadium(III)-Halbsandwich-Komplexen mit $[\text{V}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Cl}_3]^-$ -Fragmenten (s. *Schema 87*) gefunden wurden.^[136]

I. Kapitel - CpPC-Komplexe



Schema 87: Beschriebene Vanadium(III)-Halbsandwich-Komplexe mit $[V(C_5H_4R)Cl_3]^-$ -Motiv.^[136]

In gutem Einklang mit diesen Beispielen sind ebenfalls die gefundenen V-Cl-Bindungslängen von 2.277(2) bis 2.352(1) Å, die je nach Anordnung und räumlicher Nähe des Chloratoms zu den Resten des Ylidliganden in den einzelnen Verbindungen recht deutlich variieren (z. B. $\Delta d_{\max}(V-Cl) = 0.07$ Å in **49**). Der Vergleich mit den literaturbekannten $[V(C_5H_4R)Cl_3]^-$ -Fragmenten, die einen monoanionischen Cp-Ring aufweisen, zeigt deutlich die hohe LEWIS-Basizität der CpPC-Liganden aufgrund einer ausgeprägten zwitterionischen Struktur.

Tabelle 8: Vergleich struktureller Parameter der LEWIS-Säure-Base-Addukte des Vanadiums mit Halbsandwich-Komplexen mit $[V(C_5H_4R)Cl_3]^-$ -Motiv.

	47	48	49	50	III ^[136a]	IV ^[136b]
$d(Cp^1-V)$ /Å	1.982(3)	1.982(3)	1.970(1)	1.988(1)	1.949(7)	1.97(1)
$d(V-Cl)$ /Å	2.277(2) - 2.345(2)	2.281(1) - 2.339(1)	2.283(1) - 2.352(1)	2.278(1) - 2.341(1)	2.318(1) - 2.352(1)	2.306(4) - 2.336(4)
$\angle(Cl-V-Cl)$ /°	92.2(1) - 103.1(1)	93.3(1) - 104.1(1)	95.7(1) - 103.2(1)	94.9(1) - 101.9(1)	95.3(1) - 103.2(1)	95.0(1) - 100.0(1)
$\angle(Cp^1-V-Cl)$ /°	118.3(1) - 121.8(1)	117.4(1) - 120.5(1)	118.8(1) - 120.6(1)	118.6(1) - 120.3(1)	117.4(2) - 120.1(2)	-

Durch die Koordination an das LEWIS-basische Vanadiumatom erhöht sich die Aromatizität des Cp-Ringes. Dies ist vor allem an einer Bindungslängenangleichung innerhalb des Cp-Ringes im Vergleich zu den freien Phosphoryliden erkennbar (z. B. $d(C2/4-C3/5) = 1.397(2) - 1.400(2)$ Å in **48** vs. 1.381(4)- 1.392(4) Å in **4**).

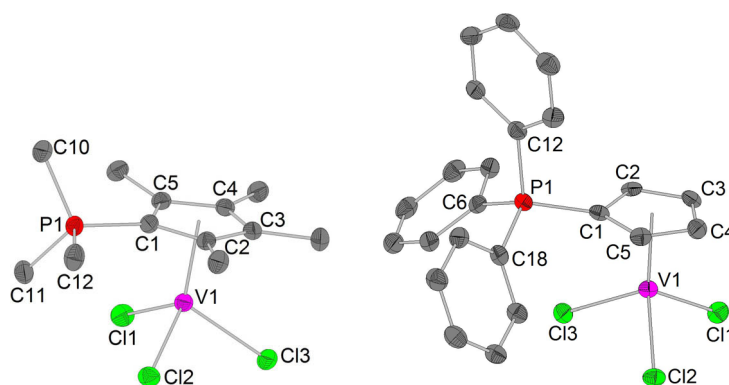
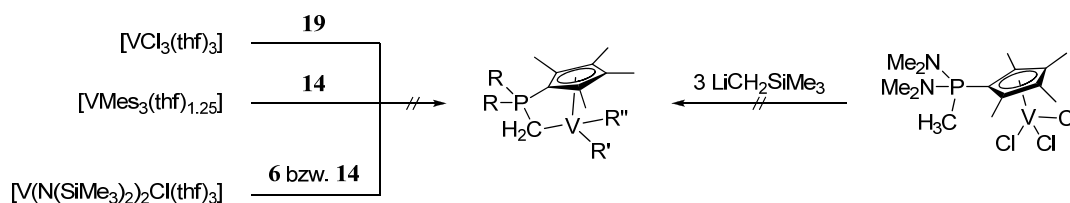


Abbildung 22: Molekülstrukturen von **49** (links) und **50** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **49**: V1-Cpⁱ, 1.970(1); V1-Cl1, 2.283(1); V1-Cl2, 2.328(1); V1-Cl3, 2.352(1); P1-C1, 1.789(2); P1-C10, 1.782(2); P1-C11, 1.789(2); P1-C12, 1.786(2); C1-C2, 1.443(2); C1-C5, 1.436(2); C2-C3, 1.407(2); C3-C4, 1.425(3); C4-C5, 1.422(2); Cpⁱ-V1-Cl1, 120.6(1); Cpⁱ-V1-Cl2, 117.1(1); Cpⁱ-V1-Cl3, 118.8(1); C11-P1-C12, 106.1(1); C1-P1-C12, 112.6(1); P1-C1-C2-C3, 179.4(1); **50**: V1-Cpⁱ, 1.988(1); V1-Cl1, 2.298(1); V1-Cl2, 2.341(1); V1-Cl3, 2.278(1); P1-C1, 1.783(3); P1-C6, 1.793(3); P1-C12, 1.801(3); P1-C18, 1.794(3); C1-C2, 1.428(4); C1-C5, 1.421(4); C2-C3, 1.397(4); C3-C4, 1.416(4); C4-C5, 1.397(4); Cpⁱ-V1-Cl1, 120.3(1); Cpⁱ-V1-Cl2, 119.8(1); Cpⁱ-V1-Cl3, 118.6(1); C1-P1-C12, 106.7(1); C1-P1-C6, 113.0(1); P1-C1-C2-C3, 168.4(2).

Die Steigerung der Aromatizität geht einher mit einer erhöhten $P^{\delta+}$ - $Cp^{\delta-}$ -Ladungsseparation und einer Verlängerung der P1-C1-Bindungslänge. Diese Verlängerung ist im Falle von **50** mit 1.783(3) Å am ausgeprägtesten (vgl. $d(P-C_{1-Cp}) = 1.718(2)$ Å in **15**).^[63] In **47** ist die P1-C1-Bindung unter den vier Verbindungen mit 1.760(6) Å am kürzesten, was auf die schlechtere Stabilisierung der positiven Partialladung am Phosphoratom durch die elektronenziehenden Me_2N -Gruppen zurückgeführt werden kann. Die Konfiguration am Phosphoratom ist nahezu ideal tetraedrisch. Die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel sind in **48** aufgrund der sperrigen *t*Bu-Gruppen mit 104.7(1)° bis 116.4(1)° am größten, in **49** mit 106.1(1)° bis 112.6(1)° am geringsten.

3.6.2 Versuche zur Darstellung von CpPC-Chlorokomplexen des Vanadiums

Wie zuvor beschrieben wurde, konnte gezeigt werden, dass *constrained-geometry*-Komplexe des Vanadiums höhere Aktivitäten in der Homopolymerisation von Ethen als Vanadium-Katalysatorsysteme des ZIEGLER-NATTA-Typs besitzen können.^[133] Aus diesem Grund wurden verschiedene Versuche unternommen, Vanadium-Komplexe mit anionischen CpPCⁿ⁻-Liganden darzustellen und zu charakterisieren. So wurden Umsetzungen unter Salz-, Aryl- und Amineliminierung getestet.



Schema 88: Versuche zur Darstellung von CpPC-Vanadium-Komplexen durch Salz-, Aryl- und Amineliminierung ($R = Ph, Me$; $R' = Cl, Mes, N(SiMe_3)_2, CH_2SiMe_3$; $R'' = Cl, Mes, CH_2SiMe_3$).

Bei Umsetzungen des Phosphoniumdiylids **19** mit $[VCl_3(thf)_3]$ in THF konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine vollständige Umsetzung des lithiierten Liganden festgestellt werden. Aufgrund des Paramagnetismus der Zielverbindung konnte keine Phosphorresonanz beobachtet werden. Die Reaktionslösung färbte sich während des Erwärmens auf Raumtemperatur von violett zunehmend zu braun. Erfahrungen, die in der eigenen Diplomarbeit im Umgang mit Vanadium(III)-Komplexen gemacht wurden, ließen wegen dieses Farbwechsels auf eine unselektive Reaktion schließen. Nach Aufarbeitung und Ausfällen eines braunen Feststoffs zeigten weder spektroskopische noch elementaranalytische Untersuchungen des Feststoffs Anzeichen auf ein definiertes Reaktionsprodukt.

Umsetzungen unter Alkaneliminierung erwiesen sich für Zirkonium- und Hafniumalkylkomplexe als zielführend, erforderten jedoch drastische Bedingungen. Da das literaturbekannte $[V(CH_2SiMe_3)_3(thf)]$ ^[137] thermisch labil ist,^{kk} wurde das stabilere Trimesitylvanadium $[VMes_3(thf)_{1.25}]$ ^[138] in Areneliminierungsreaktionen eingesetzt.

^{kk} Die Synthese von $[V(CH_2SiMe_3)_3(thf)]$ erfordert Temperaturen von < 10 °C während der Aufarbeitung.^[137]

Bei dem Versuch $[\text{VMes}_3(\text{thf})_{1.25}]$ mit **14** in Toluol umzusetzen, konnte selbst bei 80 °C keine Reaktion beobachtet werden. Ein violett-blauer Feststoff, der isoliert werden konnte, wurde mittels Elementaranalyse als der Vanadium-Vorläufer identifiziert.

Auf dem Weg der Amineliminierung sollte $[\text{V}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}(\text{thf})]$ mit **6** und **14** zu einem gemischten CpPC⁻-Vanadiumamid-Chlorid- oder aber unter zweimaliger Hexamethyldisilazan-eliminierung zu einem CpPC²⁻-VCl-Komplex umgesetzt werden. Jedoch zeigte sich, dass weder in Toluol bei 100 °C (**6**) noch in Dimethoxyethan bei 70 °C (**14**) eine Reaktion erfolgte.

Es bleibt festzustellen, dass die Umsetzung von verschiedenen Vanadiumvorläufern zu CpPC-Komplexen nicht erfolgreich war. Als mögliche Gründe können zum einen eine zu geringe BRØNSTEDT-Basizität der Vanadiumvorläufer zum anderen unselektive Reaktionen der reaktiven Lithiumphosphoniumdiylide und $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ herangezogen werden. Eine mögliche Reduktion des V(III)-Vorläufers ist eine weitere mögliche Nebenreaktion.^{II}

3.7 Synthese und Charakterisierung von CpPC-Chrom-Komplexen

Neben Metallocen-Katalysatorsystemen und ZIEGLER-NATTA-Katalysatoren mit Gruppe IV-Metallen spielen heute vor allem heterogene Chrom-Katalysatoren eine herausragende Rolle in der industriellen Produktion von Polyethylen und -propylen.^[140] Wichtigster Vertreter dieser Chrom-basierten Katalysatoren ist der PHILLIPS-Katalysator.^[141] Dieser wird durch Immobilisierung von Chrom(VI)-Oxid oder Chrom(III)-Salzen auf Siliciumoxid und anschließender Calcination unter Sauerstoff hergestellt.^[142] Ein weiteres hochaktives heterogenes Katalysatorsystem wurde durch Immobilisierung von Monocyclopentadienylchrom-Verbindungen auf Siliciumdioxid dargestellt.^[143] Um Erkenntnisse über die polymerisationsaktiven Spezies zu erlangen, wurden homogene Modellverbindungen für den PHILLIPS- und das letztgenannte Katalysatorsystem intensiv untersucht.^[144] Unter diesen Modelverbindungen zeigten auch *constrained-geometry*-Komplexe des dreiwertigen Chroms großes Potential als Präkatalysatoren für die Ethen-Homopolymerisation.^[145] Aus diesem Grund sollten geeignete Cr(III)-Vorläufer mit den entwickelten CpPC-Liganden umgesetzt werden, um so neue vielversprechende Präkatalysatoren zu erhalten.

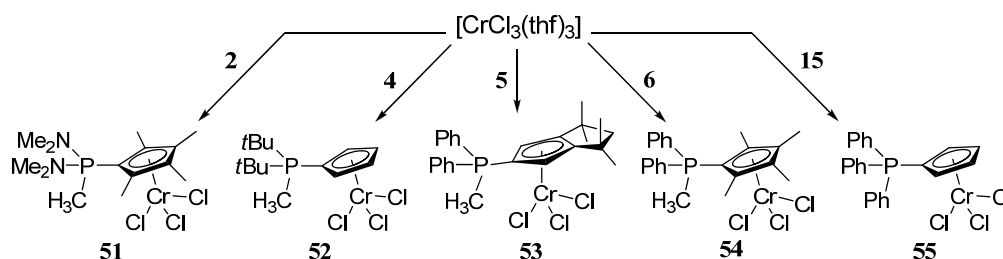
3.7.1 Darstellung von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Chroms

Von BROWNIE *et. al* wurde eine Serie von Addukten von Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonylen mit CpPC-Yliden untersucht.^[37d, 38b] Analog zu den beschriebenen Ergebnissen der Umsetzung von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ mit CpPC-Liganden (s. o.) beobachtete NEUWALD, dass das sehr LEWIS-basische Ylid **14** in der Lage ist, auch aus $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ drei Tetrahydrofuran-Moleküle zu verdrängen und so das Addukt $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-PMe}_3\}\text{Cl}_3]$ zu bilden.^[58] Außerdem beobachtete er die Bildung eines blauen unlöslichen Feststoffs bei der Umsetzung von $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ mit dem RAMIREZ-Ylid **15**, der jedoch nicht charakterisiert werden konnte. Um diese Untersuchungen auf andere CpPC-

^{II} $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ reagiert unter Reduktion mit drei Äquivalenten Natriumcyclopentadienid zu Vanadocen.^[139]

Liganden zu erweitern, wurde $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ bzw. $[\text{CrMeCl}_2(\text{thf})_3]$ mit den Phosphoryliden **2**, **4-6** umgesetzt. Außerdem wurde angestrebt das Produkt der Umsetzung von $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ mit **15** vollständig zu charakterisieren.

Die Darstellung der LEWIS-Säure-Base-Addukte des Chroms wurde analog zu den Addukt-Komplexen des Vanadiums durchgeführt. Dazu wurden äquimolare Mengen des Chrom-Vorläufers $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ und des entsprechenden Liganden gemeinsam eingewogen und in einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert. In allen Versuchen trat eine schnelle Umsetzung ein, welche an einer charakteristischen Blaufärbung der Lösung und dem Ausfallen eines blauen Niederschlags erkennbar war. Als Lösungsmittel dienten Toluol und Dichlormethan. Die Löslichkeit der Komplexe in diesen Lösungsmitteln ist je nach CpPC-Ligand sehr gering, so dass die Addukte in sehr guten Ausbeuten erhalten werden konnten.



Schema 89: Darstellung von Lewis-Säure-Base-Addukten des Chroms.

Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten von LEWIS-Säure-Base-Addukten des dreiwertigen Chroms (d^3 -Konfiguration) und Vanadiums (d^2 -Konfiguration), die für das CpPN-Ligandsystem beobachtet wurden, wird auch für die Komplexe **51-55** (Schema 89) eine *three-legged piano-stool* Geometrie vermutet.

Aufgrund dreier ungepaarter Elektronen (d^3 -Konfiguration) des Cr(III)-Zentralatoms sind die Komplexe ausnahmslos paramagnetisch. NMR-spektroskopische Charakterisierungen sind daher nur schwer möglich. Im Falle von der Verbindung **52** ist darüber hinaus die Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln so gering, dass es nicht gelang spektroskopische Untersuchungen in Lösung durchzuführen. Die von NEUWALD beschriebene Schwerlöslichkeit der Verbindung **55** konnte ebenfalls festgestellt werden. Jedoch zeigte sich, dass die geringe Löslichkeit in Dichlormethan ausreicht um eine ^1H -NMR-Spektrum von geringer, aber aussagekräftiger Intensität zu erhalten.

Die Addukte konnten durch Elementaranalyse und zum Teil durch Massenspektrometrie charakterisiert werden. Für **51**, **53** und **55** gelang die Aufklärung ihrer Festkörperstruktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse. Geeignete Einkristalle von **51** und **53** konnten bei Raumtemperatur durch Übersichten einer Lösung in Dichlormethan mit Diethylether, von **55** aus einer Lösung in Dichlormethan bei 4°C erhalten werden. Die Festkörperstrukturen von **51**, **53** und **54** sind in *Abbildung 23* dargestellt.

51 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für **53** wurde ebenfalls eine monokline Raumgruppe ($P2_1/c$) gefunden. In der Elementarzelle befinden sich acht Komplexmoleküle, wobei die asymmetrische Einheit zwei kristallographisch unterscheidbare Moleküle enthält. Im Rahmen der 3σ -Fehlergrenze sind beobachteten Bindungslängen und -winkel jedoch identisch, so dass jeweils nur ein Wert diskutiert und angegeben wird. **55** ist isostrukturell zu dem analogen Vanadiumaddukt **50**. Es kristallisiert ebenfalls in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit je vier identischen Komplexmolekülen und Dichlormethanmolekülen pro Elementarzelle. Im Vergleich zu **50** sind in **55** die Kantenlängen der Elementarzelle aufgrund des kleineren Ionenradius von Cr^{3+} ($d = 0.744 \text{ \AA}$, KZ 6) gegenüber V^{3+} ($d = 0.780 \text{ \AA}$, KZ 6) marginal kürzer.^[117] Die Festkörperstrukturen belegen für alle drei Beispiele das vermutete *three-legged piano-stool*-Strukturmotiv, in der das Chrom-Atom verzerrt tetraedrisch koordiniert vorliegt. Der Cp-Ring bindet in η^5 -Koordination an das Chromatom. Diese Koordination erfolgt in **51** und **55** sehr symmetrisch mit maximalen Cr1-Cp -Bindungslängenunterschieden von $\Delta d_{\text{max}} = 0.05$ bzw. 0.02 \AA . Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Cp-Ringes in 3,4-Position ist der maximale Cr1-Cp -Bindungslängenunterschied in **53** mit $\Delta d_{\text{max}} = 0.09 \text{ \AA}$ deutlich größer. Die Cr-Cp^i -Abstände sind mit $1.922(3) \text{ \AA}$ (**51**) bis $1.941(3) \text{ \AA}$ (**53**) an der oberen Grenze des Bereichs, der in den Anionen von At-Komplexen des Typs $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{R}_4\text{R}'\}\text{Cl}_3]^-$ gefunden wurde.^{mm}

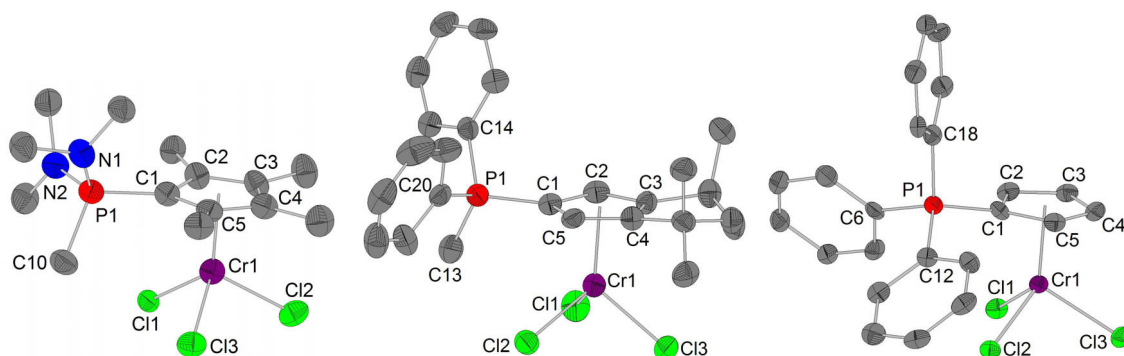


Abbildung 23: Molekülstrukturen von **51** (links), **53** (mitte, zur besseren Übersicht ist nur ein Komplexmolekül abgebildet) und **55** (rechts, ein enthaltenes Dichlormethan-Molekül ist nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen / \AA und Winkel / $^\circ$ (da die Bindungslängen und -winkel in den zwei Molekülen von **53** im Rahmen der 3σ -Grenze identisch sind, ist jeweils nur ein Wert angegeben): **51**: Cr1-Cp^i , $1.922(3)$; Cr1-Cl1 , $2.406(1)$; Cr1-Cl2 , $2.345(2)$; Cr1-Cl3 , $2.301(2)$; P1-C1 , $1.792(6)$; P1-C10 , $1.789(6)$; P1-N1 , $1.617(5)$; P1-N2 , $1.616(5)$; C1-C2 , $1.443(7)$; C1-C5 , $1.430(7)$; C2-C3 , $1.416(8)$; C3-C4 , $1.415(7)$; C4-C5 , $1.412(8)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl1}$, $124.3(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl2}$, $117.6(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl3}$, $119.7(1)$; C1-P1-N1 , $105.7(3)$; C1-P1-N2 , $114.4(3)$; P1-C1-C2-C3 , $178.5(5)$; **53**: Cr1-Cp^i , $1.941(3)$; Cr1-Cl1 , $2.293(2)$; Cr1-Cl2 , $2.312(2)$; Cr1-Cl3 , $2.273(2)$; P1-C1 , $1.775(6)$; P1-C13 , $1.766(6)$; P1-C14 , $1.790(6)$; P1-C20 , $1.802(6)$; C1-C2 , $1.463(8)$; C1-C5 , $1.443(7)$; C2-C3 , $1.420(7)$; C3-C4 , $1.424(7)$; C4-C5 , $1.402(7)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl1}$, $119.9(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl2}$, $119.0(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl3}$, $123.6(1)$; C1-P1-C20 , $107.0(3)$; C1-P1-C13 , $112.8(3)$; P1-C1-C2-C3 , $177.5(4)$; **55**: Cr1-Cp^i , $1.927(3)$; Cr1-Cl1 , $2.312(2)$; Cr1-Cl2 , $2.278(2)$; Cr1-Cl3 , $2.303(2)$; P1-C1 , $1.795(7)$; P1-C6 , $1.788(7)$; P1-C12 , $1.797(7)$; P1-C18 , $1.789(7)$; C1-C2 , $1.432(8)$; C1-C5 , $1.411(9)$; C2-C3 , $1.400(10)$; C3-C4 , $1.414(9)$; C4-C5 , $1.392(10)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl1}$, $122.0(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl2}$, $121.0(1)$; $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl3}$, $119.2(1)$; C1-P1-C18 , $106.6(1)$; C1-P1-C12 , $112.4(3)$; P1-C1-C2-C3 , $169.2(5)$.

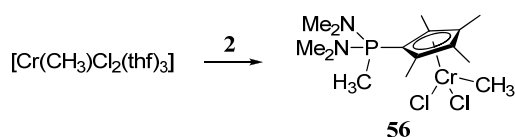
^{mm} $\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{SiMe}_3$; $d(\text{Cp}^i\text{-Cr}) = 1.885 \text{ \AA}$; $d(\text{Cr-Cl}) = 2.311(1) - 2.350(1)$;^[146] $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$: $d(\text{Cp}^i\text{-Cr}) = 1.930 \text{ \AA}$; $d(\text{Cr-Cl}) = 2.290(5) - 2.346(4)$;^[147] $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$: $d(\text{Cp}^i\text{-Cr}) = 1.907 \text{ \AA}$; $d(\text{Cr-Cl}) = 2.320(1) - 2.3331(1)$.^[148]

Der Abstand ist aber deutlich länger als z. B. in $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}(\mu\text{-Cl})]_2$ ($d(\text{Cp}^i\text{-Cr}) = 1.88 \text{ \AA}$).^[149] Die Cr-Cl-Bindungslängen stimmen mit 2.273(2) bis 2.406(1) Å mit denen in $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{R}_4\text{R}'\}\text{Cl}_3]^-$ überein,^{mm} wobei innerhalb der einzelnen Komplexe deutliche Unterschiede auftreten (z. B. $d(\text{Cr-Cl}) = 2.301(2) - 2.406(1) \text{ \AA}$ in **51**), die auf die sterische Abstoßung der Chlorido- und Ylid-Liganden zurückgeführt werden können. Die Cl-Cr-Cl-Winkel befinden sich mit $94.7(1)^\circ - 97.9(1)^\circ$ ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den vergleichbaren At-Komplexen. Diese weichen somit deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab. Entsprechend werden für die $\text{Cp}^i\text{-Cr-Cl}$ -Winkel größere Werte beobachtet ($117.6(1) - 124.3(1)^\circ$).

Die Koordination des Cp-Ringes geht mit einer Erhöhung des aromatischen Charakters desselben einher. So sind die formalen C-C-Doppelbindungen in **53** im Vergleich zum freien Ylid **5** deutlich elongiert ($d(\text{C}_{2/4\text{-Cp}}\text{-C}_{3/5\text{-Cp}}) = 1.420(7) - 1.402(7) \text{ \AA}$ vs. $1.385(2) - 1.373(3) \text{ \AA}$). Eine Verlängerung erfährt ebenfalls die P-C_{1-Cp}-Bindung. Diese tritt am deutlichsten in **55** zu Tage. Im Vergleich zum freien Ylid wird eine Verlängerung von etwa 0.08 Å beobachtet. Die P-C_{1-Cp}-Bindung in **51** (1.792(6) Å) ist im Vergleich zum analogen Vanadiumaddukt **47** (1.760(2) Å) etwas länger. Dies lässt sich auf einen höheren aromatischen Charakter des Cp-Ringes und damit eine ausgeprägtere $\text{P}^{\delta+}\text{-Cp}^{\delta-}$ -Ladungsseparation zurückführen. Dementsprechend besitzen die Bindungslängen innerhalb des Cp-Ringes in **51** ($\Delta d_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}) = 0.03 \text{ \AA}$) eine geringere Varianz als in **47** ($\Delta d_{\text{max}}(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}) = 0.08 \text{ \AA}$). Zum Ausgleich der höheren positiven Partialladung am Phosphoratom werden in **51** kürzere P-N-Bindungen beobachtet ($d(\text{P-N}) = 1.161(5) - 1.617(5) \text{ \AA}$).

Die hohe LEWIS-Basizität der CpPC-Liganden in ihrer zwitterionischen Grenzstruktur mit hoher $\text{P}^{\delta+}\text{-Cp}^{\delta-}$ -Ladungsseparation wurde durch die Adduktbildung mit VCl_3 - und CrCl_3 -Fragmenten unter Beweis gestellt. Mit $[\text{Cr}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{thf})_3]$ stand ein Chrom-Vorläufer zur Verfügung um die Reaktivität gegenüber einer weniger starken LEWIS-Säure zu untersuchen. Aus diesem Grund wurde $[\text{Cr}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{thf})_3]$ mit dem Phosphorylid **2** in Toluol umgesetzt.

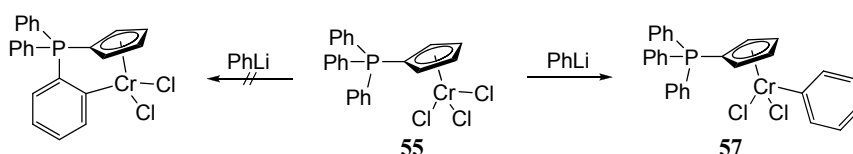
Nach Zugabe des Lösungsmittels zu einem Gemisch an äquimolaren Mengen des Präkursors und des Phosphorylids setzten rasch eine Rotfärbung der Lösung und das Ausfallen eines roten Niederschlags ein. Dieser erwies sich als unlöslich in aliphatischen und schwer löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Diethylether. Die Verbindung ist jedoch sehr gut löslich in Dichlormethan. So konnten durch Übersichten einer Lösung in Dichlormethan mit Diethylether Einkristalle der Verbindung erhalten und kristallographisch untersucht werden.



Schema 90: Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{thf})_3]$ mit dem Phosphorylid **2** zu LEWIS-Säure-Base-Addukt **56**.

Die Verbindung erwies sich laut elementaranalytischen Untersuchungen als das erwartete 1:1-Addukt **56**. Die Röntgenstrukturanalyse bewies ein zu der Trichloridospezies **51** analoges *three-legged piano-stool*-Strukturmotiv (Abbildung 24).

Eine weitere Methode zur Darstellung alkylsubstituierter LEWIS-Säure-Base-Addukte sollte die Derivatisierung der Trichlorido-Spezies sein. So resultierte die Umsetzung von **55** mit Phenyllithium (PhLi) nicht etwa in einer Deprotonierung des Ligandrückgrats in α -Position zum Phosphoratom wie es von THOMAS und BÖTTGER für Seltenerdmetallkomplexe untersucht wurde,^[51, 150] sondern in einer Substitution eines Chloridliganden durch einen Phenylrest (Schema 91).



Schema 91: Umsetzung der Trichloridospezies **55** mit Phenyllithium (LiPh).

Eine Röntgenkristallstrukturanalyse an Einkristallen der Verbindung, die aus einer Lösung in Dichlormethan bei 4 °C erhalten wurde, zeigte dass auch in diesem Fall ein *three-legged piano-stool*-Strukturmotiv verwirklicht wird. Die Festkörperstruktur der Verbindung **57** ist in Abbildung 24 dargestellt.

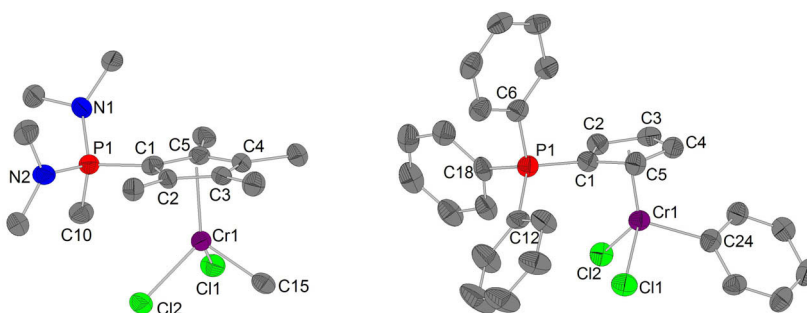


Abbildung 24: Molekülstruktur von **56** (links) und **57** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **56**: Cr1-Cpⁱ, 1.958(2); Cr1-Cl1, 2.306(2); Cr1-Cl2, 2.320(2); Cr1-C15, 2.087(6); P1-C1, 1.775(6); P1-C10, 1.783(5); P1-N1, 1.626(4); P1-N2, 1.621(5); C1-C2, 1.451(7); C1-C5, 1.444(7); C2-C3, 1.397(7); C3-C4, 1.428(8); C4-C5, 1.409(8); Cpⁱ-Cr1-Cl1, 120.6(1); Cpⁱ-Cr1-Cl2, 124.8(1); Cpⁱ-Cr1-C15, 117.9(2); C1-P1-N1, 105.9(2); C1-P1-N2, 114.3(2); P1-C1-C2-C3, 178.2(4); **57**: Cr1-Cpⁱ, 1.967(2); Cr1-Cl1, 2.292(1); Cr1-Cl2, 2.297(1); Cr1-C24, 2.057(4); P1-C1, 1.752(4); P1-C6, 1.794(4); P1-C12, 1.795(4); P1-C18, 1.803(4); C1-C2, 1.419(5); C1-C5, 1.434(5); C2-C3, 1.389(6); C3-C4, 1.423(5); C4-C5, 1.395(6); Cpⁱ-Cr1-Cl1, 119.0(1); Cpⁱ-Cr1-Cl2, 123.3(1); Cpⁱ-Cr1-C24, 117.7(1); C1-P1-C18, 107.7(2); C1-P1-C12, 115.5(2); P1-C1-C2-C3, 169.2(3).

56 ist isostrukturell zur analogen Trichloridospezies **51** und kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe *C*2 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, deren Kantenlängen nahezu identisch mit denen von **51** sind. **57** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit zwei identischen Komplexmolekülen pro Elementarzelle.

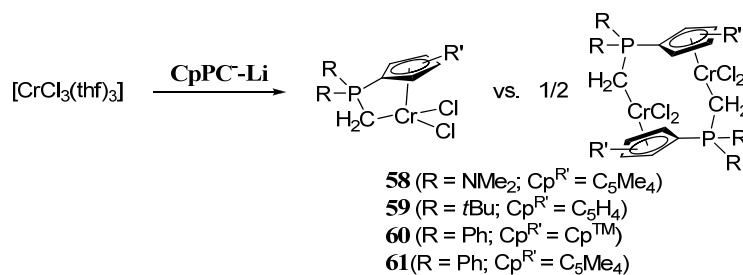
Die Substitution eines Chlorido-Liganden durch einen elektronenreicheren Methyl- bzw. Phenyl-Substituenten resultiert in einer Verlängerung der Cpⁱ-Cr-Bindungslänge in dem verzerrten Koordinationstetraeder. Der Abstand zwischen dem Centroid des Cp-Ringes und dem Chromatom

beträgt in **56** 1.958(2) Å (vgl. **51**: 1.922(3) Å), in **57** 1.967(2) Å (vgl. **55**: 1.927(3) Å). Eine Erklärung liefert die verminderte LEWIS-Acidität des Cr(Me/Ph)Cl₂-Fragments. Im Einklang mit dieser Beobachtung ist eine Verkürzung der P-Cp-Bindung aufgrund der verringerten P^{δ+}-Cp^{δ-}-Ladungsseparation und einem höheren Doppelbindungscharakter der P-C_{1-Cp}-Bindung zu beobachten. Die P-C_{1-Cp}-Bindungslänge beträgt in **56** 1.775(6) Å (vgl. **51**: 1.792(6) Å), in **57** 1.752(4) Å (vgl. **55**: 1.795(7) Å). Im Vergleich zu dem freien Ylid **15** (d(P-Cp) = 1.718(2) Å) ist die P-Cp-Bindung in **57** jedoch deutlich verlängert. Die Abstände zwischen dem Phosphoratom und seinen Substituenten sind gegenüber den Trichlorid-Addukten marginal verlängert (vgl. d(P-N) = 1.621(5) - 1.626(4) Å in **56** vs. 1.616(5) - 1.617(5) Å in **51**).

Die Cr1-C15-Bindung in **56** entspricht mit einer Länge von 2.087(6) Å einer Cr(III)-Methyl-Bindung wie sie z. B. in den chlorid-verbrückten Halbsandwich-Komplexen [Cr(C₅R₅)(CH₃)(μ-Cl)]₂ gefunden wurde.ⁿⁿ Die Cr1-C24-Bindungslänge in **57** ist identisch mit der in [CrPh₃(thf)₃] gefundenen,^[153] mit 2.057(4) Å jedoch etwas länger als in [Cr(*p*-C₆H₅CH₃)Cl₂(thf)₂] (d(Cr-C) = 2.014(10) Å),^[154] was in der Koordination des elektronendonierenden Cp-Ringes in **57** begründet ist.

3.7.2 Darstellung von CpPC-Chlorokomplexen des Chroms

Im Rahmen seiner Diplomarbeit konnte NEUWALD zeigen, dass mononukleare *constrained-geometry*-Chrom(III)-Komplexe der von SUNDERMEYER *et al.* und BOURISSOU *et al.* entwickelten Cyclopentadienylidenaminophosphoran-Liganden (CpPN^R) potentielle Präkatalysatoren für die homogene Ethen-Homopolymerisation darstellen.^[155] Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Cyclopentadienylidenphosphoran-Liganden in ihrer deprotonierten Form in einer verbrückenden *head-to-tail*-Koordination (vgl. Lithiumphosphoniumdiylide **16-18**) oder als Chelat-Ligand (vgl. Zirkoniumtribenzylkomplex **29**) in Metall-Komplexen vorliegen können. Eine Bevorzugung des verbrückenden Koordinationsmodus ist bei Metallionen mit kleinen Ionenradien vorstellbar. Der Ionenradius von Chrom(III) beträgt 0.755 Å (KZ 6) und ist damit deutlich kleiner als Zirkonium(IV) (0.86 Å, KZ 6).^[117] Um zu ergründen, ob in Komplexen des Chrom(III) mit einem CpPC⁻-Liganden ein chelatisierender Koordinationsmodus verwirklicht werden kann, wurde [CrCl₃(thf)₃] mit den Lithium-phosphoniumdiyliden **16-19** umgesetzt.



Schema 92: Darstellung von CpPC-Chrom(III)-Komplexen (CpPC⁻-Li steht für ein beliebiges Lithiumphosphoniumdiylid der vorgestellten Reihe).

ⁿⁿ R = H: d(Cr-C) = 2.073(3) Å,^[151] R = Me: d(Cr-C) = 2.087(2) Å.^[152]

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ mit dem Lithiumphosphoniumdiylid **19**, welche unselektiv verlief, wurden zwischen $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ und den Lithiumphosphoniumdiyliden **16-19** ausnahmslos selektive Reaktionen beobachtet. Bei Raumtemperatur erfolgte bei Zugabe einer Suspension des Lithiumphosphoniumdiylids in Diethylether zu einer Lösung des Chrom-Vorläufers in THF eine charakteristische Blaufärbung der Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion mit Dichlormethan und Ausfällen des gewünschten Produktes durch Zugabe von Pentan konnten die Komplexe **58-61** (*Schema 92*) in guten Ausbeuten erhalten werden.

Aufgrund der d^3 -Konfiguration des Chrom(III)-Ions werden in den NMR-Spektren stark verbreitete Resonanzen beobachtet, die keine Rückschlüsse auf die Struktur zulassen. Elementaranalytisch konnte jeweils eine Zusammensetzung von $\text{CpPC}^-\text{CrCl}_2$ ohne weitere Coliganden gefunden werden. Mittels hochauflöster Massenspektrometrie (HR-APCI-MS) konnten Molekülionenpeaks sowohl der mononuklearen als auch der dinuklearen Spezies von **58**, **60** und **61** beobachtet werden. Für **59** konnte ein Molekülionenpeak der mononuklearen Spezies weniger ein Chlorid-Anion detektiert werden. Um eine Aussage über den verwirklichten Koordinationsmodus im Festkörper treffen zu können, wurde angestrebt, Proben der Verbindungen in einkristalliner Form zu erhalten und diese Röntgenkristallographisch zu untersuchen.

Für **58** gelang dies durch Übersichten einer gesättigten Lösung in Dichlormethan mit Diethylether bei Raumtemperatur. **58** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier identischen mononuklearen Komplexen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **58** ist in *Abbildung 25* dargestellt.

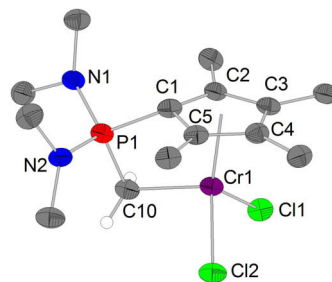


Abbildung 25: Molekülstruktur von 58. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Cr1-Cpⁱ, 1.922(1); Cr1-C10, 2.149(4); Cr1-Cl1, 2.309(1); Cr1-Cl2, 2.302(1); P1-C1, 1.769(3); P1-C10, 1.730(3); P1-N1, 1.635(3); P1-N2, 1.629(3); C1-C2, 1.451(4); C1-C5, 1.446(4); C2-C3, 1.419(4); C3-C4, 1.415(5); C4-C5, 1.436(4); Cpⁱ-Cr1-C10, 109.2(1); Cpⁱ-Cr1-Cl1, 123.6(1); Cpⁱ-Cr1-Cl2, 121.8(1); C10-Cr1-Cl1, 96.5(1); C10-Cr1-Cl2, 99.7(1); Cl1-Cr1-Cl2, 100.9(1); C1-P1-C10-Cr1, 12.4(2); Cpⁱ-P1-C10, 86.9(1).

Es wird ein mononukleares Strukturmotiv mit einem chelatisierenden CpPC^- -Liganden verwirklicht. Das Chromatom wird in Form eines verzerrten Tetraeders von seinen Liganden umgeben. Aufgrund der chelatisierenden Koordination des CpPC -Liganden weichen die Winkel des Koordinationspolyeders stark vom idealen Tetraederwinkel ab. So werden die C10-Cr1-Cl1/2 - ($96.5(1)^\circ$ bzw. $99.7(1)^\circ$) und Cl1-Cr1-Cl2 -Winkel ($100.9(1)^\circ$) durch den sterischen Anspruch des Cp-Ringes deutlich verkleinert. Die $\text{Cp}^i\text{-Cr1-Cl1/2}$ -Winkel ($123.6(1)^\circ$ bzw. $121.8(1)^\circ$) werden dadurch stark aufgeweitet, was durch den gespannten Chelatring für den $\text{Cp}^i\text{-Cr1-C10}$ -Winkel ($109.2(1)^\circ$) nicht

möglich ist. Das gespannte Ligandregime macht sich darüber hinaus in einem sehr spitzen $\text{Cp}^i\text{-P1-C10}$ -Winkel deutlich, der mit einem Winkel von $86.9(1)^\circ$ die Verbindung **58** als einen *constrained-geometry*-Komplex qualifiziert.^[57] Ein ähnlich spitzer Bisswinkel wurde von RANDOLL *et al.* für einen Me_2Si -verbrückten Chrom(III)-cyclopentadienyl-imidazolin-2-imin-Komplex gefunden ($\angle(\text{Cp}^i\text{-Si-N}) = 92.0(1)^\circ - 93.0(1)^\circ$).^[156] Die $\text{Cp}^i\text{-Cr}$ -Bindungslänge in **58** ist mit $1.922(1) \text{ \AA}$ exakt so lang wie in dem LEWIS-Säure-Base-Addukt **51**. Sie ist damit etwas länger als in $[\text{Cr}\{\text{N}(\text{Me})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_2]$ ($d(\text{Cp}^i\text{-Cr}) = 1.882 \text{ \AA}$)^[157] oder den zuvor genannten Beispielen von RANDOLL *et al.* ($d(\text{Cp}^i\text{-Cr}) = 1.893 - 1.899 \text{ \AA}$).^[156] Die Cr1-C10 -Bindung ist mit einer Länge von $2.149(4) \text{ \AA}$ etwas kürzer als in chelatisierenden Phosphoniumdiylid-Komplexen. So wurden z. B. in $[\text{Cr}\{(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_3]$ ^[41c] Cr-C -Bindungslängen von $2.206(3)$ bis $2.215(3) \text{ \AA}$ in $[\text{Cr}\{(\text{C}(\text{Ph})\text{H})_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{Ph}\}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Br}]$ ^[14] von $2.169(8)$ bis $2.203(9) \text{ \AA}$ gefunden. Sie zeigt aber deutliche Ähnlichkeit zu Chrom(III)-Carben-Komplexen, in denen eine Cr-C -Bindungslänge von $2.089(4)$ bis $2.154(2) \text{ \AA}$ gefunden wurde.^[158] Dies ist nicht weiter verwunderlich, da Phosphorylide aufgrund ihrer Ähnlichkeiten zu Carbenen häufig als Phosphan-stabilisierte Carbene beschrieben werden.^[4, 6c] Eine dieser gemeinsamen Eigenschaften sind die intrinsisch α -zwitterionischen $\text{P}^+\text{-C}^-$ - bzw. $\text{N}^+\text{-C}^-$ -Fragmente. Aufgrund des höheren Ionenpotentials des Cr^{3+} - gegenüber dem Li^+ -Kation ist im Fall von **58** die zwitterionische Grenzstruktur ausgeprägter als in dem Lithiumphosphoniumdiylid **16**. Dies wird an etwas längeren P1-C10 - und P1-C1 -Bindungen (vgl. **58**: $d(\text{P-CH}_2) = 1.730(3) \text{ \AA}$; $d(\text{P-C}_{1\text{-Cp}}) = 1.769(3) \text{ \AA}$ vs. **16**: $d(\text{P-CH}_2) = 1.680(5) - 1.707(4) \text{ \AA}$; $d(\text{P-C}_{1\text{-Cp}}) = 1.759(4) - 1.767(4) \text{ \AA}$) oder einer verminderten Varianz der C-C -Bindungen innerhalb des Cp -Ringes (vgl. **58**: $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}) = 1.415(4) - 1.451(4) \text{ \AA}$ vs. **16**: $d(\text{C}_{\text{Cp}}\text{-C}_{\text{Cp}}) = 1.414(5) - 1.477(6) \text{ \AA}$) deutlich. Die Cr1-Cl1/2 -Bindungslängen ($2.309(1)$ bzw. $2.302(1) \text{ \AA}$) zeigen gute Übereinstimmung mit Chrom(III)-Komplexen mit Cp -Einheit und zusätzlicher neutraler Donorfunktion ($2.244(1) - 2.323(1) \text{ \AA}$).^[156-158] Aufgrund des geringen sterischen Anspruchs der ylidischen H_2C -Gruppe ist der Cl1-Cr1-Cl2 -Winkel ($100.9(1)^\circ$) gegenüber den genannten Vergleichskomplexen leicht aufgeweitet (vgl. $97.4(1)^\circ$ in $[\text{Cr}\{\text{N}(\text{Me})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_2]$).^[157]

Trotz des beobachteten mononuklearen Koordinationsmodus von **58** im Festkörper, muss aufgrund des gefundenen Molekülionenpeaks der dinuklearen Spezies $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_2]_2\text{H}^+$ mittels HR-APCI-MS ($m/z_{\text{gef}} = 753.1278$; $m/z_{\text{ber}} = 753.1279$) für die Koordination in Lösung ein Gleichgewicht zwischen mono- und dinuklearer Struktur angenommen werden.

Dass die Verbindungen ebenfalls dinukleare Strukturen aufweisen können, konnte anhand von Kristallstrukturen von **59** und **60** gezeigt werden. Die Verbindungen konnten jeweils aus Lösungen in Dichlormethan durch Übersichten mit Diethylether bei Raumtemperatur (**59**) bzw. -8°C (**60**) in einkristalliner Form erhalten und kristallographisch untersucht werden.

59 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier dinuklearen Einheiten und acht Molekülen Dichlormethan pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst zwei unabhängige Hälften der inversionssymmetrischen Einheiten und zwei Solvensmoleküle. Die Bindungslängen und

-winkel der unabhängigen Fragmente stimmen im Rahmen der 3σ -Grenze überein, so dass im Folgenden nur je ein Wert diskutiert wird. **60** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei dinuklearen Einheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst eine Hälfte der inversionssymmetrischen Komplexe. Eine schwere Fehlordnung von Lösungsmittelmolekülen machte die Anwendung des *SQUEEZE*-Befehls mittels des Platon-Programms notwendig.^[159] Die Molekülstrukturen von **59** (links) und **60** (rechts) sind in *Abbildung 26* dargestellt.

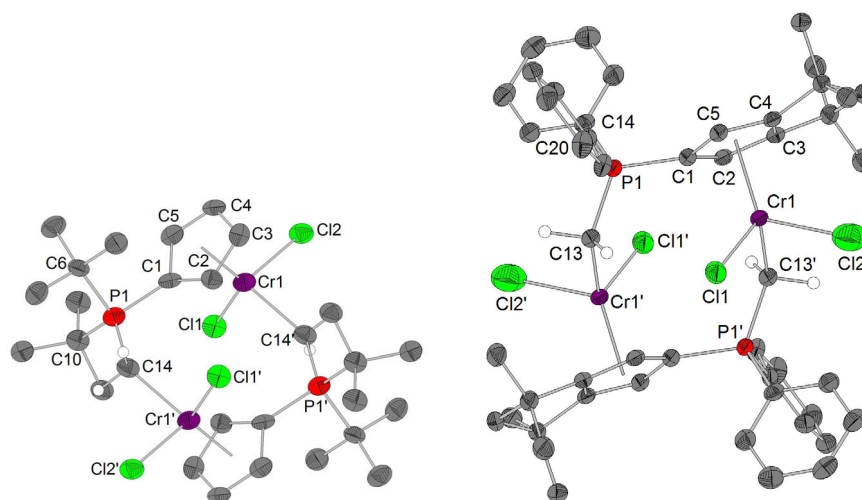


Abbildung 26: Dimere Molekülstrukturen von 59 (links, zur besseren Übersicht ist kein Dichlormethan-Molekül und nur eine inversionssymmetrische Einheit abgebildet) und 60 (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: 59 (es wird jeweils nur ein Wert angegeben, da die Werte beider inversionssymmetrischer Einheiten im Rahmen der 3σ -Fehlerrgrenze identisch sind): Cr1-Cpⁱ, 1.947(4); Cr1-C14ⁱ, 2.146(8); Cr1-Cl1, 2.293(3); Cr1-Cl2, 2.302(2); P1-C1, 1.811(9); P1-C14, 1.766(8); P1-C6, 1.890(8); P1-C10, 1.856(9); C1-C2, 1.421(12); C1-C5, 1.430(11); C2-C3, 1.394(12); C3-C4, 1.428(11); C4-C5, 1.386(12); Cpⁱ-Cr1-C14ⁱ, 129.5(2); Cpⁱ-Cr1-Cl1, 123.9(1); Cpⁱ-Cr1-Cl2, 116.9(1); C14ⁱ-Cr1-Cl1, 93.2(2); C14ⁱ-Cr1-Cl2, 87.4(2); Cl1-Cr1-Cl2, 96.3(1); C1-P1-C14-Cr1ⁱ, 33.7(7); P1-C14-Cr1, 138.2(4); 60: Cr1-Cpⁱ, 1.988(1); Cr1-C13ⁱ, 2.136(3); Cr1-Cl1, 2.368(1); Cr1-Cl2, 2.320(1); P1-C1, 1.785(3); P1-C13, 1.758(3); P1-C14, 1.807(3); P1-C20, 1.816(3); C1-C2, 1.427(4); C1-C5, 1.447(4); C2-C3, 1.409(4); C3-C4, 1.412(4); C4-C5, 1.404(4); Cpⁱ-Cr1-C13ⁱ, 118.2(1); Cpⁱ-Cr1-Cl1, 123.6(1); Cpⁱ-Cr1-Cl2, 121.1(1); C13ⁱ-Cr1-Cl1, 102.1(1); C13ⁱ-Cr1-Cl2, 90.9(1); Cl1-Cr1-Cl2, 94.1(1); C1-P1-C13-Cr1ⁱ, 65.4(2); P1-C13-Cr1, 130.2(2).

In beiden Molekülstrukturen wird eine verbrückende *head-to-tail*-Koordination des CpPC⁻-Liganden verwirklicht, in der das Chromatom in einem η^5 -Modus vom Cp-Ring eines Liganden und der ylidischen Methylengruppe eines anderen Liganden koordiniert wird. Die Koordinationssphäre des Chromatoms wird durch zwei Chlorido-Liganden vervollständigt und ist als verzerrter Tetraeder zu bezeichnen. Trotz des im Vergleich zum mononuklearen Komplex **58** weniger gespannten Koordinationsmodus weichen die Winkel des Koordinationspolyeders stark vom idealen Tetraederwinkel ab. So sind die Cl1-Cr1-Cl2- bzw. Cl1/2-Cr1-CH₂-Winkel mit Werten von 87.4(2)° - 96.3(1)° (**59**) bzw. 90.9(1)° - 102.1(1)° (**60**) kleiner, die Cpⁱ-Cr1-Cl1/2 bzw. Cpⁱ-Cr1-CH₂-Winkel mit 116.9(1)° - 129.5(2)° (**59**) bzw. 118.2(1)° - 123.6(1)° (**60**) größer als der ideale Tetraederwinkel. Diese Abweichungen lassen sich jedoch mit dem sterischen Anspruch des Cp-Liganden und den strukturellen Begebenheiten des dinuklearen Strukturmotivs erklären. Die Cpⁱ-Cr1-Bindungslängen sind gegenüber **58** leicht verlängert (vgl. d(Cpⁱ-Cr1) = 1.947(4) Å für **59** vs. 1.922(1) Å für **58**). In **60**

($d(\text{Cp}^i\text{-Cr1}) = 1.988(1) \text{ \AA}$) ist diese Bindung ebenfalls länger als in dem entsprechenden LEWIS-Säure-Base-Addukt **53** ($1.941(3) \text{ \AA}$). Als Erklärung kann die stärkere Bindung der Chromatome zur ylidischen Methylengruppe herangezogen werden, die in **60** mit $d(\text{Cr1-C13}') = 2.136(3) \text{ \AA}$ leicht kürzer als in **58** ($d(\text{Cr1-C10}) = 2.149(4) \text{ \AA}$) ist und damit die LEWIS-Acidität der CrCl_2 -Einheit herabsetzt. Entsprechend werden in **60** etwas längere Cr-Cl-Bindungen gefunden. Die Cr1-C14- und Cr1-Cpⁱ-Bindungslängen in **59** liegen mit $2.146(8) \text{ \AA}$ bzw. $1.947(4) \text{ \AA}$ zwischen den Werten für den monoanionischen Komplex **58** und dem dinuklearen **60** und spiegeln damit den Kompromiss zwischen LEWIS-Basizität des unsubstituierten Cp-Ringes und den strukturellen Begebenheiten des dinuklearen Strukturmotivs wieder.

Wie für **58** konnten für **59-61** mittels hochauflösender Massenspektrometrie (HR-APCI-MS) Molekülionenpeaks der protonierten mononuklearen bzw. sowohl der mononuklearen als auch der dinuklearen Spezies identifiziert werden. Daher kann keine sichere Aussage über die Struktur in Lösung gemacht werden. Unter Beachtung der mononuklearen Festkörperstruktur von **58** kann jedoch ein Gleichgewicht zwischen beiden Koordinationsmodi vermutet werden.

3.8 Anwendung von CpPC-Komplexen in der Ethen-Polymerisation

Die Darstellung und Charakterisierung der vorgestellten Verbindungen zielten neben der Untersuchung der Koordinationschemie der Cyclopentadienylylidenphosphorane auf die Entwicklung potentieller Präkatalysatoren zur Ethen-Homo- und Copolymerisation ab. Aus diesem Grund wurden ausgewählte Komplexverbindungen unter literaturanalogen Standardbedingungen in der Polymerisation von Ethen getestet. Zur Einstufung der Effektivität der Katalysatorsysteme wurde die von BRITOVSEK *et al.* eingeführte Bewertung der Polymerisationsaktivität verwendet (vgl. *Tabelle 9*).^[160]

Tabelle 9: Einstufung der Effektivität von Polymerisationskatalysatoren anhand ihrer Polymerisationsaktivität.^[160]

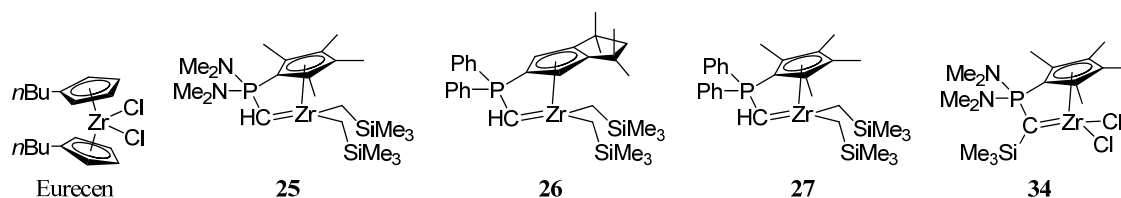
Aktivität /g/mmol·h·bar	Effektivität
< 1	sehr niedrig
1 - 10	niedrig
10 - 100	moderate
100 - 1000	hoch
> 1000	sehr hoch

Verwendet wurden Glasautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 50 mL. Diese wurden ausgeheizt und im Ethen-Gegenstrom mit Toluol als Reaktionsmedium beschickt. Nachdem die Lösung für 30 Minuten mit Ethen-Gas (2 bar) gesättigt worden war, wurde mit dem Präkatalysator und Cokatalysator beschickt und die Polymerisation bei einer bestimmten Temperatur durchgeführt. Nach

einer festgelegten Zeitspanne wurde die Polymerisation durch Zugabe von 5%iger methanolischer HCl abgebrochen und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und getrocknet.

Als Vergleichssubstanz wurde der kommerziell erhältliche Präkatalysator $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4n\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ (*Eurecen*[®] 5031) in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator unter gleichen Bedingungen getestet. Es zeigte sich, dass schon nach sechs Minuten eine drastische Erhöhung der Viskosität auftrat. Aus diesem Grund wurden die Vergleichsexperimente nach deutlich geringeren Zeiten abgebrochen.

Es wurde bei einer Temperatur von 80 °C polymerisiert, da sich diese in Arbeiten von ELFFERDING als optimale Temperatur herausgestellt hatte.^[59] In diesen Untersuchungen wurde darüber hinaus festgestellt, dass der Einsatz von MAO sowohl zur Aktivierung von CpPN^R-Alkyl- sowie Amido- und Chlorido-Komplexen zu den höchsten, wenngleich nur mäßigen, Polymerisationsaktivitäten führten und der Aktivierung mit $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ überlegen ist. In *Tabelle 10* sind die Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen zusammen gefasst.



Schema 93: In der Ethenpolymerisation getestete CpPC-Zirkoniumkomplexe.

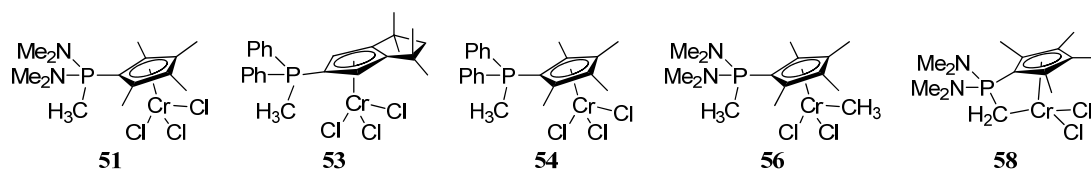
Tabelle 10: Ermittelte Polymerisationsaktivitäten ausgewählter CpPC-Komplexe.

Präkatalysator	Zeit /min	Ausbeute /mg	Aktivität /g/mmol·h·bar
<i>Eurecen</i> [®] 5031 ^a	6	460	581.5
Zr-Dialkylkomplex 25 ^a	90	310	20.8
Zr-Dialkylkomplex 26 ^a	90	320	25.7
Zr-Dialkylkomplex 27 ^b	75	8	0.8
Zr-Dichloridokomplex 34 ^a	60	205	18.5
Cr-LEWIS-Säure-Base-Addukt 51 ^a	120	40	2.1
Cr-LEWIS-Säure-Base-Addukt 53 ^a	120	50	2.8
Cr-LEWIS-Säure-Base-Addukt 54 ^a	120	110	4.8
Cr-LEWIS-Säure-Base-Addukt 56 ^a	120	30	1.4
Cr-Dichloridokomplex 58 ^a	120	180	10.6

Reaktionsbedingungen: 70 °C, 2 bar C₂H₄; ^a) 500 eq MAO, Toluol; ^b) 1.1 eq $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 500 eq AliBu₃, Toluol.

Wie der Vergleich der in *Tabelle 10* zusammengestellten Daten mit der Einstufung der Effektivität von Polymerisationsaktivitäten (*Tabelle 9*) ersichtlich ist wurden im besten Fall moderate Polymerisationsaktivitäten erhalten.

Im Vergleich zum Standardsystem bestehend aus dem Zirconocendichlorid ($[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4n\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$, *Eurecen*® 5031) und MAO wurden mit den CpPC-Zirconiumdialkylkomplexen (vgl. *Schema 93*) in Kombination mit MAO deutlich geringere Polymerisationsaktivitäten erhalten. Die Aktivierung durch die BRØSTED-acide Verbindung $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ resultierte gar in einer weiteren Verringerung der Aktivität. Als Gründe für diese Erkenntnisse muss die hohe Reaktivität des Zirconiumalkylidien-Motivs angenommen werden. Diese konkurriert mit den Alkylgruppen einerseits um die Protonierung durch das Aktivierungsreagenz $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ bzw. der Abstraktion durch MAO, andererseits um die Insertion des Substrats in die Zr-C-Bindung. Die Plausibilität dieser Vermutung wird durch die Insertion von Elektrophilen in die $[\text{Zr}=\text{CHP}]$ -Einheit bewiesen. Die Einführung der Trimethylsilylgruppe und der damit erhofften Deaktivierung der $[\text{Zr}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{P}]$ -Einheit in Form der Dichloridospezies **34** erzielte nicht die erwartete Aktivitätssteigerung.

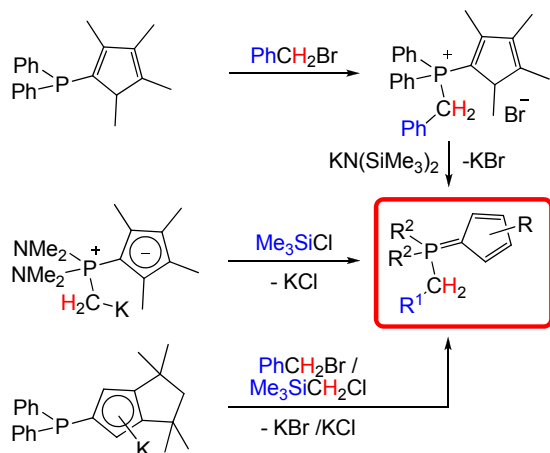


Schema 94: In der Ethenpolymerisation getestete CpPC-Chrom-Komplexe.

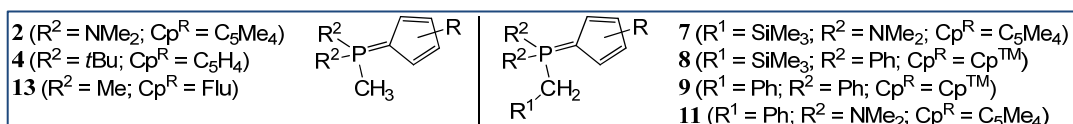
Die Ergebnisse der Polymerisationsuntersuchungen von verschiedenen Chrom-Komplexen (*Schema 94*) zeigen, dass lediglich der im Festkörper als CGC charakterisierte Dichloridokomplex **58** eine gerade noch als mäßige Polymerisationsaktivität zu bezeichnende Effektivität erreicht. Die untersuchten LEWIS-Säure-Base-Addukte des Chroms zeigten allesamt niedrige Polymerisationsaktivitäten. Diese erfüllten demnach nicht die Erwartungen, da sie deutlich geringere Aktivitäten zeigten als NEUWALD sie für das LEWIS-Säure-Base-Addukt $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-PMe}_3\}\text{Cl}_3]$ unter ähnlichen Bedingungen nachweisen konnte.^[58] Als Grund für dieses Ergebnis kann die Dissoziation des LEWIS-Säure-Base-Adduktes unter den Polymerisationsbedingungen angenommen werden.

4 Zusammenfassung der Untersuchungen zu CpPC-Komplexen

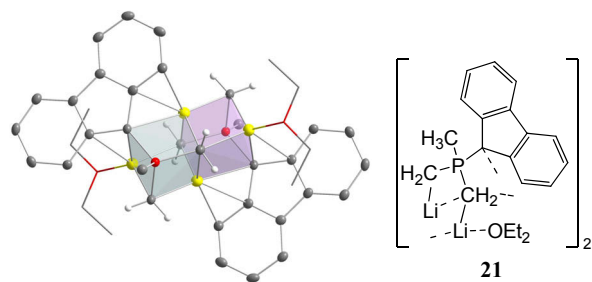
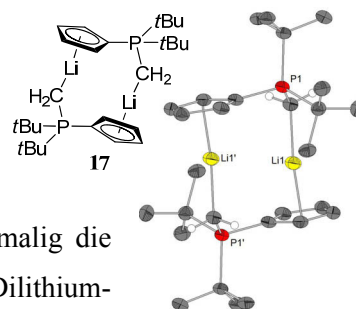
Dieses Kapitel der Arbeit wurde Untersuchungen der Koordinationschemie der Metalle der 4. Gruppe, des Vanadiums und des Chroms mit Cyclopentadienylidenphosphoran-Liganden (CpPC)



gewidmet. Zunächst wurde die Synthese und Charakterisierung neuer Cyclopentadienylidenphosphorane beschrieben. Mit den Phosphoryliden **2**, **4** und **13** konnte das Spektrum an methylsubstituierten CpPC-Liganden um drei Beispiele erweitert werden. Mit der Darstellung von **7-9** und **11** wurden drei verschiedene synthetische Ansätze zur Einführung von Trimethylsilylmethyl- und Benzyl-Substituenten in CpPC-Liganden evaluiert.



Die Deprotonierung des methylsubstituierten CpPC-Ylides **4** resultierte in der Bildung des Lithiumphosphoniumdiylids **17**, welches im Festkörper das bekannte dinukleare Strukturmotiv mit *head-to-tail*-verbrückenden dianionischen Liganden ausbildet. Mit der zweifachen Deprotonierung des Ylids **13** und der Isolierung von **21** gelang erstmalig die Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines CpPC-Dilithium-



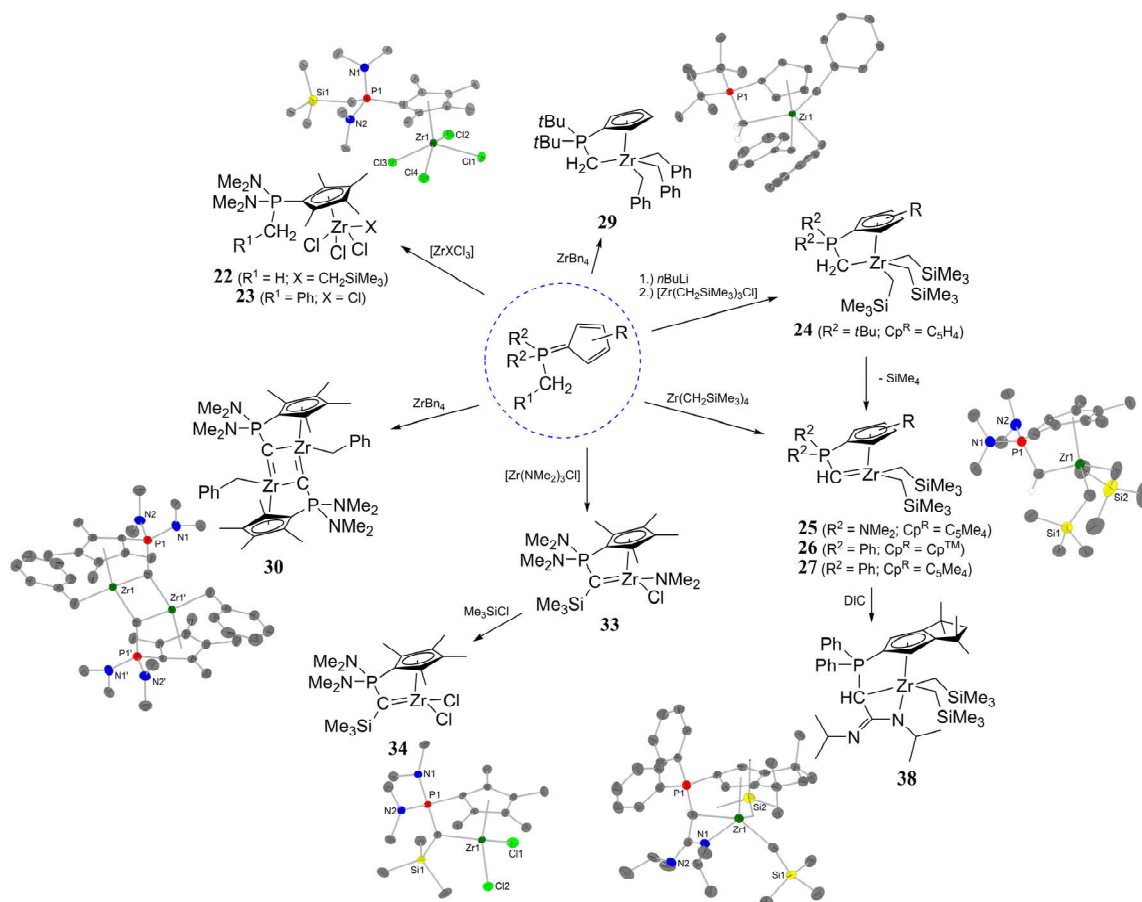
phosphoniumtriylids. Die Deprotonierungen erfolgten an zwei verschiedenen phosphor-gebundenen Methylgruppen. Die Festkörperstruktur offenbarte ein Strukturmotiv von zwei flächenverknüpften Heterokubanen, welches bereits für deprotonierte Schwefelylide beobachtet

werden konnte.

Der Fokus dieses Kapitels lag auf der Untersuchung der Koordinationschemie von CpPC-Liganden in der Koordinationssphäre der Gruppe IV-Metalle sowie des Vanadiums und des Chroms.

Die Umsetzungen der entwickelten zwitterionischen Phosphorylid-Liganden mit verschiedenen Zirkonium-Vorläufer-Komplexen resultierten in der Bildung von LEWIS-Säure-Base-Addukten (**22**, **23**). Zwei Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten isoliert und vollständig charakterisiert werden.

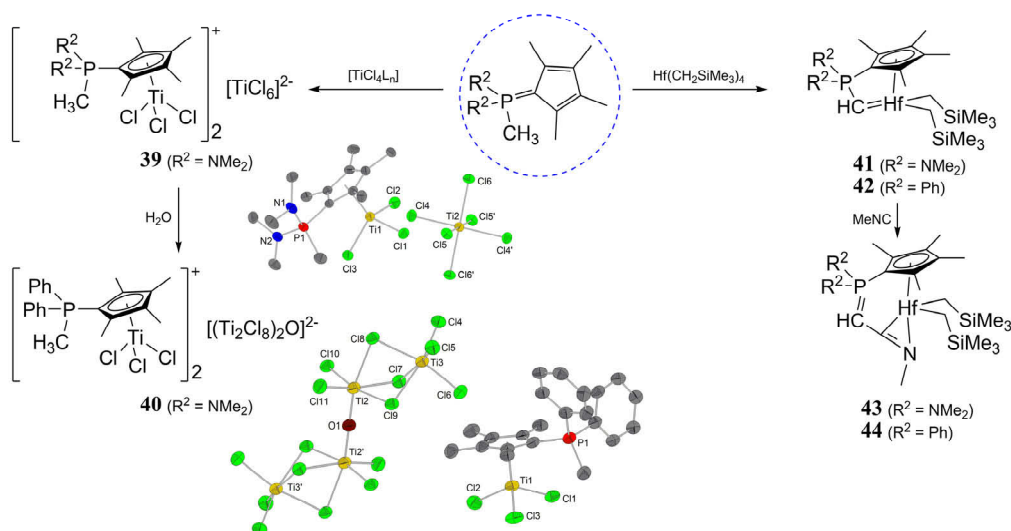
Sie zeigen in der Festkörperstruktur eine quadratisch pyramidale Anordnung der Liganden um das Zirkoniumatom.



Die Einführung eines monoanionischen CpPC-Fragments konnte am Beispiel des *tert*-butylsubstituierten Liganden **4** sowohl über eine Salz- als auch Toluoleliminierungsroute vollzogen werden. Der Trialkylkomplex **24** konnte mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Für den Tribenzylkomplex **29** wurde zudem eine Röntgenkristallstrukturuntersuchung durchgeführt, die einen trigonal-bipyramidalen Koordinationsmodus mit chelatartiger η^5, η^1 -Koordination des Phosphoniumdiylids und eine Zr-Phosphoniumalkyl-Bindung belegte. Mit einem Bisswinkel von $88.0(1)^\circ$ kann **29** als *constrained-geometry*-Komplex bezeichnet werden.

Die Isolobalanalogie zwischen den Cyclopentadienylsilylamido-Komplexen und Verbindungen mit einem dianionischen CpPC²⁻-Ligandfragment ließ ein ähnliches Potential der Letztgenannten als Polymerisationskatalysatoren vermuten. Aus diesem Grund besaß die Ausarbeitung von reproduzierbaren Synthesemethoden zur Darstellung von Zirkonium-Komplexen mit diesem Ligandmotiv hohen Stellenwert. Die Darstellung dieser Verbindungen ließ sich mittels einer kombinierten Salz-/Alkan-Eliminierungsroute verwirklichen und führte zu den Dialkylkomplexen **25-27**. In diesen Komplexen wird eine chelatisierende Koordination des Liganden beobachtet, wobei das $\text{Zr}=\text{CH-PR}_3$ -Fragment als Phosphoniumalkylen-Funktionalität aufgefasst werden kann. Die Synthese der Verbindungen **25** und **27** gelang ebenso durch eine Alkaneliminierungsreaktion der freien

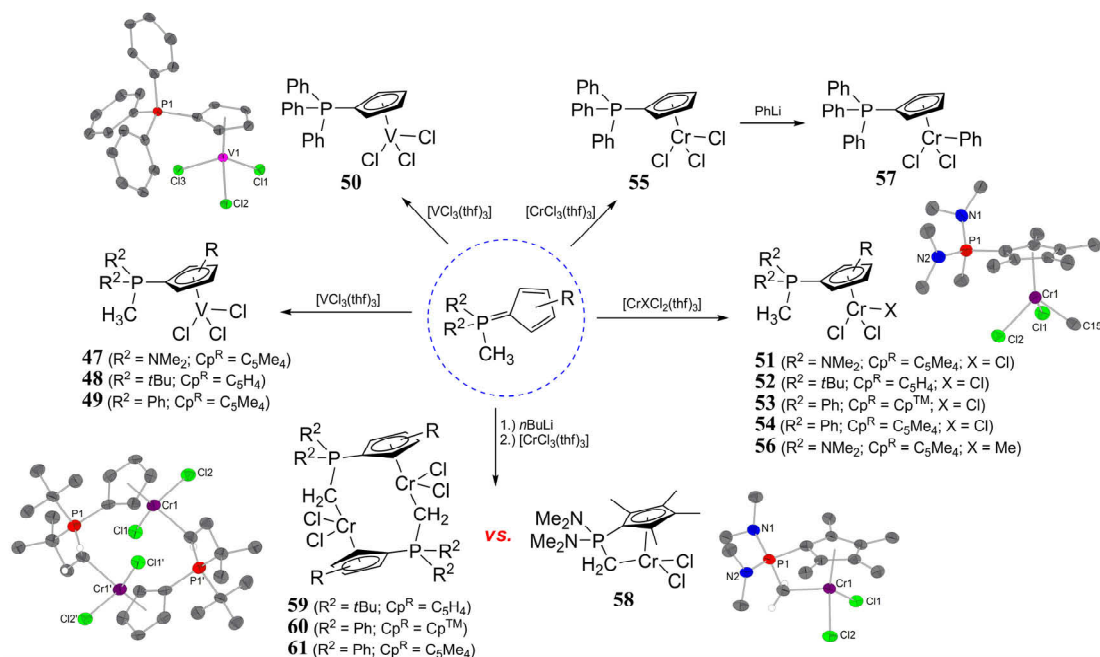
Phosphorylide mit $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$. Durch geeignete Variation der Substituenten am Liganden konnte die BRØNSTED-Acidität so eingestellt werden, dass durch eine Amineliminierungsreaktion der gemischte Amido-Chloro-Komplex **33** und daraus die Dichloridospezies **34** zugänglich wurden. Aufgrund der gespannten Chelatkoordination besitzen diese Komplexe Bisswinkel von $< 90^\circ$ und Zr- C_{Ylid} -Bindungslängen, die kürzer als in bekannten Zirconocen-Phosphoniumalkyliden-Komplexen sind. Reaktivitätsuntersuchungen an den Alkyl-Verbindungen zeigten, dass die Zirconium-Kohlenstoffbindung der Phosphoniumalkylidenfunktion reaktiver als die Zirconium-Alkylbindung ist und eine erste Insertionen von Elektrophilen stets in Erstere erfolgen. Mit der Verbindung **38** wurde ein Produkt der Carbodiimidinsertionsreaktion kristallographisch untersucht. Dabei handelt es sich um das erste strukturell charakterisierte Insertionsprodukt eines Carbodiimids in die Zr-C-Bindung einer Phosphoniumalkyliden-Zirconium-Funktionalität. Die Untersuchungen zur Koordinationschemie von CpPC-Liganden mit verschiedenen Deprotonierungsgraden in der Koordinationssphäre von Zirconium wurden durch die Darstellung des dinuklearen Benzylkomplexes **30** komplettiert. Durch die Umsetzung des Phosphorylids **2** mit *in situ* generiertem Zirconiumtetrabenzyl konnte dieser Komplex mit trianionischem CpPC³⁻-Fragment synthetisiert und charakterisiert werden. Das Phosphorylid präsentiert sich in der Festkörperstruktur als verbrückender Chelatligand mit unterschiedlich starken Zr-C-Bindungen in dem ausgebildeten Zr_2C_2 -Metallacyclobutenring.



Die Anwendung der für Zirconium gewonnenen Erkenntnisse auf das leichtere Homologe Titan war aufgrund der höheren LEWIS-Acidität und Reduktionsneigung erschwert. Dennoch konnten die zwei LEWIS-Säure-Base-Addukte **39** und **40** dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Die Übertragung der für Zirconium entwickelten Synthesestrategien auf das schwerere Homologe Hafnium resultierten in der Darstellung der Phosphoniumalkyliden-Komplexe **41** und **42**. Sie zeigten sowohl was die spektroskopischen Eigenschaften als auch was die Reaktivität gegenüber Elektrophilen betrifft den Zirconiumkomplexen analoge Charakteristika.

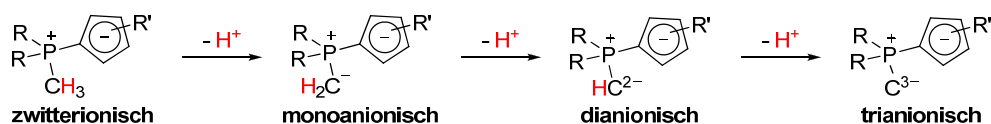
CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukte konnten sowohl für Vanadium(III) (**47-50**) als auch für Chrom(III) (**51-56**) aus den THF-Addukten der Metalltrichloride gewonnen werden. Es wurde eine

Serie an paramagnetischen Komplexen charakterisiert, welche im Festkörper das *three-legged piano-stool*-Strukturmotiv mit einer η^5 -Koordination des formal monoanionischen Cyclopentadienylringes zeigen.



Durch Reaktion von $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ mit Lithiumposphoniumdiyliden konnten CpPC-Chrom-Komplexe mit monoanionischem CpPC⁻-Fragment dargestellt werden. Mittels Massenspektrometrie konnten in Lösung sowohl mono- als auch dinukleare Spezies nachgewiesen werden. Mittels Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen konnten für die Struktur im Festkörper ebenfalls ein mono- und ein dinukleares Strukturmotiv charakterisiert werden. So zeigt der Komplex **58** eine η^5, η^1 -Koordination des CpPC-Liganden mit einem *constrained-geometry*-Strukturmotiv, während in **59** und **60** ein den Lithiumposphoniumdiyliden ähnliches *head-to-tail*-Strukturmotiv mit verbrückendem CpPC⁻-Liganden vorliegt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Einführung einer Methylgruppe mit drei potentiell BRÖNSTED-aciden Protonen, die Verwirklichung einer Vielzahl an Koordinationsmodi ermöglicht.



Dabei entscheiden sowohl der Ionenradius des Metalls als auch die Substitution des Liganden über Reaktivität und Struktur. Die Vielzahl an möglichen Koordinationsmodi konnte durch LEWIS-Säure-Base-Addukte der zwitterionischen Phosphorylide und durch die Einführung monoanionischer Ligandfragmente als chelatisierende und verbrückende Liganden aufgezeigt werden. Dianionische Ligandfragmente zeigten eine *constrained-geometry*-artige Chelatkoordination, welche auch bei einer dritten Deprotonierung erhalten bleibt.

5 Beschreibung der Experimente

5.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

Alle Arbeiten mit sauerstoff- und / oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Inertgasatmosphäre durch Anwendung der SCHLENK-Technik durchgeführt. Verwendete Glasgeräte wurden bei 160 °C im Trockenschrank gelagert, heiß zusammengesetzt, im Feinvakuum bei 8×10^{-3} bis 3×10^{-2} mbar abgekühlt und mit Argon gefüllt. Das erforderliche Vakuum wurde durch eine Drehschieberölpumpe Duo 10 M der Fa. PFEIFFER sichergestellt. Das verwendete Argon (Ar 5.0, Fa. AIR LIQUID bzw. PRAXAIR) wurde über jeweils eine Trockensäule gefüllt mit Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) und SOLVONA (Al_2O_3/Na , DR. BILGER UMWELTCONSULTING) geleitet, um Restspuren von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu entfernen. Die Verteilung der Inertgaszufuhr und die Vakuumversorgung geschah über eine SCHLENK-Linie ausgestattet mit 5 Dreizeige-Sackhähnen der Fa. NORMAG.

Lagerung, Einwaage und Probenvorbereitung für analytische Charakterisierungen von Ausgangsverbindungen und isolierten Produkten erfolgte in *Gloveboxen* der Fa. M BRAUN (Typ MB 150 B-G bzw. Lab Master 130) unter Stickstoffatmosphäre (N_2 5.0, Fa. AIR LIQUID bzw. PRAXAIR).

Falls nicht anderweitig kommentiert, wurden alle eingesetzten Lösungsmitteln nach Standardmethoden unter Inertgasatmosphäre getrocknet und zur Absolutierung in Säulen über Aluminiumoxid / Molekularsieb 4 Å / R3-11G-Katalysator (Fa. BASF) gelagert.^[161] Deuterierte Lösungsmittel wurden mit Na/K-Legierung ($THF-d_8$, C_6D_6 , Toluol- d_8) oder durch Lagerung über Molekularsieb 4 Å ($MeCN-d_3$, CD_2Cl_2 , $CDCl_3$, $Pyr-d_5$) getrocknet.

5.1.1 Kernresonanzspektroskopie

Zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen durch Kernresonanzspektroskopie standen folgende Geräte zur Verfügung:

- (I) BRUKER DPX 250: 1H (250.1 MHz); ^{13}C (62.9 MHz); ^{31}P (101.3 MHz).
- (II) BRUKER AVANCE 300: 1H (300.1 MHz); ^{13}C (75.5 MHz); ^{31}P (121.5 MHz).
- (III) BRUKER DRX 400: 1H (400.0 MHz); ^{13}C (100.6 MHz); ^{31}P (161.9 MHz); 7Li (155.4 MHz).
- (IV) BRUKER DRX 500: 1H (500.2 MHz); ^{13}C (100.6 MHz); ^{31}P (202.5 MHz).
- (IV) BRUKER AVANCE 500: 1H (500.2 MHz); ^{13}C (100.6 MHz); ^{31}P (202.5 MHz).

Alle aufgeführten ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren sind 1H -Breitband-entkoppelt und wurden, soweit nicht anders kommentiert, bei Raumtemperatur (300 K) gemessen. Angegeben ist die chemische Verschiebung δ in ppm relativ zum allgemeinen Standard Tetramethylsilan (1H , ^{13}C ; $\delta(SiMe_4) = 0.00$ ppm), 85%iger Phosphorsäure (^{31}P ; $\delta(H_3PO_4) = 0.0$ ppm) bzw. 1 molarer Lithiumhydroxid Lösung in Wasser (7Li ; $\delta(LiOH) = 0.0$ ppm). Die Kalibration der 1H und ^{13}C -NMR-

Spektren erfolgte anhand der Restprotonensignale des verwendeten deuterierten Lösungsmittels (s. *Tabelle 11*).

Tabelle 11: Chemische Verschiebungen der zur Kalibration der NMR-Spektren genutzten Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmitteln.^[162]

	CDCl ₃	C ₆ D ₆	THF-d ₈	CD ₂ Cl ₂	Tol-d ₈	MeCN-d ₃	Pyr-d ₅
¹ H /ppm	7.26	7.16	1.72 / 3.58	5.32	2.08 / 6.97 / 7.01 / 7.09	1.94	7.22 / 7.58 / 8.74
¹³ C /ppm	77.2	128.1	25.3 / 67.2	53.8	20.4 / 125.1 / 128.0 / 128.9 / 137.5	1.3 / 126.3	123.9 / 135.9 / 150.4

Kopplungen zwischen 2 Atomen *A* und *B* mit dem Kernspin ½ über *n* Bindungen werden als Kopplungskonstante ^{*n*}*J*_{*AB*} in der Einheit Hertz (Hz) angegeben. Dabei werden für die Multiplizitäten der Signale folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; q = Quartett; sept = Septett; m = Multipllett; bs = breites Singulett; dd = Duplett von Dublett.

5.1.2 Massenspektrometrie

Die Durchführung massenspektrometrischer Analysen wurde in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie und Chromatographie des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Sowohl *Electrospray-Ionization* (ESI) als auch *Atmospheric-Pressure-Chemical-Ionisation* (APCI) Analysen wurden an einem Finnigan LTQ-FT-Spektrometer der Fa. THERMO FISCHER SCIENTIFIC durchgeführt. Als Lösungsmittel dienten Methanol, Acetonitril oder Dichlormethan (jeweils HPLC-grade), zur Vermessung sehr empfindlicher Proben wurden absolutierte Lösungsmittel verwendet. *Electron-Impact* (EI) Analysen erfolgten an einem MAT95-Spektrometer der Fa. THERMO FISCHER SCIENTIFIC.

Ermittelte Molekülmassen / Massen eines spezifischen Molekülfragments sind als Verhältnis der Masse zur Ladung *m/z* des Signals mit der größten natürlichen Häufigkeit angegeben. Für alle angegebenen Massen stimmte die gefundene Isotopenverteilung mit der berechneten im Rahmen allgemeingültiger Toleranzen überein.

5.1.3 Infrarotspektroskopie

Die Vermessung der Proben erfolgte an einem ATR-FT-IR-Spektrometer des Typs *Alpha-P* (Fa. BRUKER) unter Inertgasatmosphäre in Substanz. Die erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe des Programms OPUS 6.5 ausgewertet.^[163] Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen *ν* mit der Einheit cm⁻¹ angegeben. Zur Charakterisierung der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach; m = mittel; s = stark.

5.1.4 Elementaranalyse

Die Durchführung elementaranalytischer Messungen wurde in der zentralen Serviceabteilung für Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Dazu wurden luft- und / oder feuchtigkeitsempfindliche Proben unter Inertgasatmosphäre auf einer Microgrammwaage in Zinntiegel eingewogen und diese durch Kaltverschweißen verschlossen. Unempfindliche Proben wurden durch das Servicepersonal an Luft abgewogen. Die Messung selbst wurde an einem CHN/S vario MICROcube der Fa. ELEMENTAR durchgeführt. Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Große Abweichungen von berechneten Werten, vor allem im Fall von empfindlichen / metallenthaltenden Proben, werden auf Hydrolyse aufgrund nicht versiegelter Zinntiegel oder unvollständiger Verbrennung (Bildung stabiler Carbide) zurückgeführt.

Bestimmungen des Halogenidgehalts wurden ebenfalls vom Servicepersonal argentometrisch durch potentiometrische Bestimmung des Umschlagpunktes durchgeführt. Maßlösungen wurden durch Einwaage der Probe unter Inertgasatmosphäre und kontrollierter Hydrolyse an Luft mit bidestilliertem Wasser vorbereitet. Angaben erfolgen ebenfalls in Gewichtsprozent.

5.1.5 Kristallstrukturanalyse

Zur Analyse geeignete einkristalline Proben wurden in der zentralen Serviceabteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg vorbereitet und vermessen. Die Analyse erfolgte wahlweise an Flächendetektordiffraktometersystemen des Typs IPDS-II oder IPDS-2T der Fa. STOE oder einem „fixed chi“ Flächendetektordiffraktometersystem des Typs D8 Quest der Fa. BRUKER bei 100 K. Als Strahlenquelle diente eine Mo-Anode mit nachgeschaltetem Graphitmonochromator (IPDS-II/2T; Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) oder eine *Microfocus Source* der Fa. INCOATEC (D8 Quest; Mo-K α -Strahlung). Die Sammlung, Indizierung und Integration der Reflexe erfolgte im Fall der Verwendung der STOE-Systeme mittels der IPDS Software Programme implementiert in der X-Area^[164] Programmsuite oder bei Verwendung des Bruker-Systems mittels der Programmsuite APEX2^[165] und wurde in der Regel in der zentralen Serviceabteilung durch Dr. K. HARMS, M. MARSCH, R. RIEDEL oder G. GEIBLER durchgeführt. Absorptionskorrekturen erfolgten semi-empirisch unter Verwendung der *multiscan*^[166] Methode oder numerisch unter Verwendung der *gaussian*^[167] Methode. Zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurde die Programmsuite WinGX verwendet.^[168] Die Lösung erfolgte durch direkte Methoden (Sir-92,^[169] Sir-97,^[170] Sir-2002,^[171] Sir-2004).^[172] Die Verfeinerung erfolgte gegen die kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung von SHELXL-97.^[173] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden in ihren Atomkoordinaten anisotrop verfeinert. Die Positionen kohlenstoffgebundener Protonen wurden unter Einbeziehung der Elektronendichte und Torsionswinkel berechnet und isotrop verfeinert. Heteroatomgebundene Protonen wurden in der Differenzfourierkarte lokalisiert und isotrop verfeinert. Zur Überprüfung und Validierung der Kristallstruktur wurden die Programme PLATON

und PLUTON verwendet.^[174] Die graphischen Darstellungen der Kristallstrukturen und deren Ausschnitte wurden unter Zuhilfenahme des Programms DIAMOND erstellt.^[175] In den Abbildungen erfolgt die Darstellung der Auslenkungsellipsoide für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht erfolgt lediglich die Darstellung heteroatomgebundener Wasserstoffatome oder kohlenstoffgebundener Protonen, die zum Verständnis der Struktur beitragen.

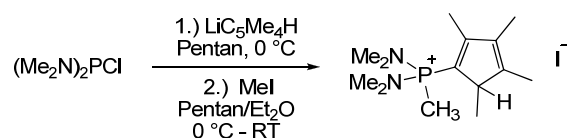
5.1.6 Ausgangsverbindungen

Folgende kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen wurden ohne weitere Aufarbeitung oder Reinigung eingesetzt: C₅Me₄H₂, ZrCl₄, TiCl₄, VCl₃, MeI, *n*BuLi, (C₅H₆)₂, Me₃SiCl, Me₃SiCH₂Cl, BnBr, Ph₂PCl, Me₃P, 9-Bromfluoren, MeNC, DIC, PhC₂H, (*i*Pr)₂NH, TiCl₄, HfCl₄, MeLi, PhLi, Ethen. KH wurde als Suspension in Paraffinöl bezogen und von diesem durch wiederholtes Waschen mit Pentan befreit. LiCH₂SiMe₃ wurde als Lösung in Hexan erhalten, vollständig eingeeengt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt: H₃C-PPh₂-CpTM (**5**),^[55] H₃C-PPh₂-C₅Me₄ (**6**),^[54b] Me₃P-C₅Me₄ (**14**),^[54b] Ph₃P-C₅H₄ (**15**),^[47] [Li{CH₂-PPh₂-C₅Me₄}]₂ (**19**),^[54b] LiC₅Me₄H,^[176] (Me₂N)₂PCl,^[60] NaC₅H₅,^{[177]*} *t*Bu₂PCl,^[68b] KBn,^[178] KN(SiMe₃)₂,^{[179]*} [ZrCl₄(thf)₂],^[138] Zr(CH₂SiMe₃)₄,^[88b] ZrBn₄,^[180] ZrCl(NMe₂)₃,^[181] Zr(NMe₂)₄,^[182] [TiCl₄(thf)₂],^[138] TiCl₃(NMe₂),^[183] Ti(CH₂SiMe₃)₄,^{[88b]*} Hf(CH₂SiMe₃)₄,^{[88b]*} [VCl₃(thf)₃],^[184] [VMes₃(thf)_{1.25}],^[138] [V(N(SiMe₃)₂)₂Cl(thf)],^[185] [CrCl₃(thf)₃],^[186] [CrCl₂CH₃(thf)₃]^[187] (Mit * markierte Verbindungen wurden freundlicherweise von AK-Mitgliedern dargestellt und zur Verfügung gestellt).

5.2 Synthese von Cyclopentadienylidenphosphoranen und ihrer Vorstufen

5.2.1 Darstellung von H₃C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄H-I (**1**)

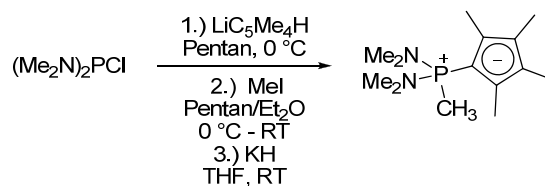


2.00 g LiC₅Me₄H (1.56 mmol, 1.11 eq) wurden in 20 mL Pentan suspendiert und bei 0 °C mit 2.17 g (Me₂N)₂PCl (1.40 mmol, 1.00 eq) versetzt. Nach 6 h wurde über Celite[®] filtriert, mit Pentan gespült und das Filtrat mit 20 mL Et₂O verdünnt. Die klare gelbliche Lösung wurde erneut auf 0 °C gekühlt und mit 1.0 mL MeI (1.60 mmol, 1.14 eq) versetzt. Es wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Et₂O gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4.69 g (1.23 mmol, 87%). ¹H-NMR (400.0 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3 H, 5-C₅Me₄H), 1.84 (d, ⁵J_{HP} = 1.1 Hz, 3 H, 3-C₅Me₄H), 1.96 (s, 3 H, 4-C₅Me₄H), 2.17-2.18 (m, 3 H, 2-C₅Me₄H), 2.36 (d, ²J_{HP} = 12.8 Hz, 3 H, PCH₃), 2.83 (d, ³J_{HP} = 10.6 Hz, 6 H, P(NMe₂)₂), 2.88 (d, ³J_{HP} = 10.3 Hz, 6 H, P(NMe₂)₂), 3.20-3.27 (m, 1 H, 5-C₅Me₄H) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

$\delta = 10.7$ (s, 3- C_5Me_4H), 12.9 (d, $^4J_{CP} = 1.8$ Hz, 4- C_5Me_4H), 13.6 (d, $^1J_{CP} = 87.8$ Hz, PCH_3), 15.0 (d, $^3J_{CP} = 3.1$ Hz, 2- C_5Me_4H), 15.2 (s, 5- C_5Me_4H), 37.5 (d, $^2J_{CP} = 4.3$ Hz, $P(NMe)_2$), 38.0 (d, $^2J_{CP} = 4.1$ Hz, $P(NMe)_2$), 52.7 (d, $^2J_{CP} = 16.3$ Hz, 5- C_5Me_4H), 118.6 (d, $^1J_{CP} = 138.3$ Hz, 1- C_5Me_4H), 136.3 (d, $^3J_{CP} = 16.8$ Hz, 3- C_5Me_4H), 155.8 (d, $^3J_{CP} = 10.0$ Hz, 4- C_5Me_4H), 166.2 (d, $^2J_{CP} = 11.7$ Hz, 2- C_5Me_4H) ppm. **^{31}P -NMR** (161.9 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 52.8$ ppm. **Elementaranalyse:** $C_{14}H_{28}IN_2P$, 382.10 g/mol; ber.(gef.): C, 43.99 (43.31); H, 7.38 (7.38); N, 7.33 (7.42).

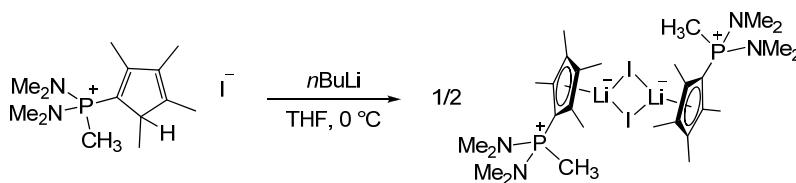
5.2.2 Darstellung von $H_3C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$ (2)



5.30 g LiC_5Me_4H (41.4 mmol, 1.12 eq) wurden in 60 mL Pentan suspendiert, auf 0°C gekühlt und langsam mit 5.70 g $(Me_2N)_2PCl$ (36.9 mmol, 1.00 eq) versetzt. Nach 6 h wurde über Celite[®] filtriert, mit Pentan gespült und das Filtrat mit 40 mL Et_2O verdünnt. Die klare gelbliche Lösung wurde erneut auf 0°C gekühlt und mit 2.6 mL MeI (41.6 mmol, 1.13 eq) versetzt. Es wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Et_2O gewaschen und in 100 mL THF suspendiert. 2.00 g KH (49.9 mmol, 1.35 eq) wurden hinzugegeben und die Reaktion für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde über Celite[®] filtriert und der farblose Niederschlag mit 20 mL THF gewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum entfernt und der leicht gelbe Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Diethylether/Toluol 5:1 bei -30°C erhalten werden.

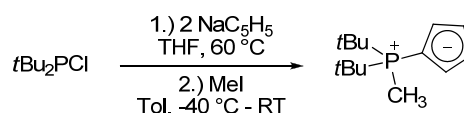
Ausbeute: 6.84 g (26.9 mmol, 73%). **1H -NMR** (400.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.25$ (d, $^2J_{HP} = 12.8$ Hz, 3 H, PCH_3), 2.12 (d, $^3J_{HP} = 9.6$ Hz, 12 H, $P(NMe_2)_2$), 2.36 (s, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 2.47 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4) ppm. **1H -NMR** (300.1 MHz, $C_6D_6/THF-d_8$ 5:1): $\delta = 1.32$ (d, $^2J_{HP} = 12.8$ Hz, 3 H, PCH_3), 2.18 (d, $^3J_{HP} = 9.6$ Hz, 12 H, $P(NMe_2)_2$), 2.20 (s, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 2.33 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4) ppm. **^{13}C -NMR** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.2$ (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 13.1 (d, $^1J_{CP} = 89.4$ Hz, PCH_3), 13.9 (s, 2,5- C_5Me_4), 36.4 (d, $^2J_{CP} = 4.5$ Hz, $P(NMe_2)_2$), 76.7 (d, $^1J_{CP} = 147.3$ Hz, 1- C_5Me_4), 117.6 (d, $^{2/3}J_{CP} = 16.8$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 120.4 (d, $^{2/3}J_{CP} = 19.5$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm. **^{13}C -NMR** (75.5 MHz, $C_6D_6/THF-d_8$ 5:1): $\delta = 12.0$ (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 13.1 (d, $^1J_{CP} = 89.5$ Hz, PCH_3), 13.8 (s, 2,5- C_5Me_4), 36.4 (d, $^2J_{CP} = 4.5$ Hz, $P(NMe_2)_2$), 76.8 (d, $^1J_{CP} = 147.3$ Hz, 1- C_5Me_4), 117.5 (d, $^{2/3}J_{CP} = 16.8$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 120.0 (d, $^{2/3}J_{CP} = 19.5$ Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4) ppm. **^{31}P -NMR** (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 52.6$ ppm. **^{31}P -NMR** (101.3 MHz, $C_6D_6/THF-d_8$ 5:1): $\delta = 52.0$ ppm. **Elementaranalyse:** $C_{14}H_{27}N_2P$, 254.35 g/mol; ber.(gef.): C, 66.11 (65.97); H, 10.70 (11.00); N, 11.01 (10.76). **HR-ESI-MS:** $m/z = 255.1983$; ber. für $[M+H]^+$, 255.1985.

5.2.3 Darstellung von $[\text{Li}\{\text{H}_3\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{I}]$ (3)

500 mg $\text{H}_3\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H-I}$ (1.31 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL THF suspendiert, auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit 0.85 mL $n\text{BuLi}$ (1.6 M in Hexan, 1.36 mmol, 1.04 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und insgesamt 16 h gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittelvolumen im Feinvakuum auf 1 mL verringert, 10 mL Toluol hinzugefügt und über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der auskristallisierte Feststoff wurde abfiltriert mit wenig kaltem Toluol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle wurden aus der Reaktionslösung (Tol/THF 10:1) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

Ausbeute: n.b. $^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 1.41$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.9$ Hz, 3 H, PCH_3), 2.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 2.31 (s, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 2.38 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 12.1$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 13.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89.6$ Hz, PCH_3), 13.8 (s, 2,5- C_5Me_4), 36.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 77.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 147.0$ Hz, 1- C_5Me_4), 117.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.6$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 120.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 19.2$ Hz, 3,4- C_5Me_4) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (202.3 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 52.9$ ppm. $^7\text{Li-NMR}$ (155.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 0.21$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{I}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{P}_2$, 776.39 g/mol; ber.(gef.): C, 43.32 (43.79); H, 7.01 (7.40); N, 7.22 (7.24).

5.2.4 Darstellung von $\text{H}_3\text{C-P}^t\text{Bu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (4)

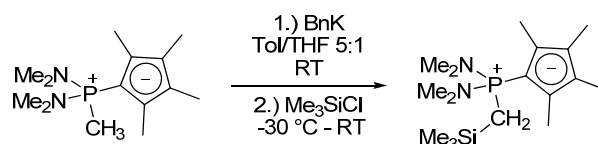
4.40 g NaC_5H_5 (50.0 mmol, 2.00 eq) wurden in 50 mL THF gelöst und mit 4.52 g $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ (25.0 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde für 16 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum komplett entfernt und der rosa Rückstand in 40 mL Toluol aufgenommen. Es wurde auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit 3.63 g MeI (25.6 mmol, 1.02 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Es wurde über Celite® filtriert, mit Toluol gewaschen und das Filtrat zur Trockene eingeeengt. Das rosafarbene Rohprodukt wurde durch Heißeextraktion mit Pentan gereinigt.

Einkristalle konnten aus einer heißgesättigten Lösung in Tol/Hexan 1:1 durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 2.71 g (12.0 mmol, 48%). $^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.86$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.2$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.01 (d, $^2J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, 3 H, PCH_3), 6.54-6.55 (m, 2 H, 2,5- C_5H_4), 7.01-7.04 (m, 2 H,

3,4- C_5H_4) ppm. **1H -NMR** (300.1 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 5:1): δ = 0.92 (d, $^3J_{HP}$ = 14.2 Hz, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.14 (d, $^2J_{HP}$ = 11.4 Hz, 3 H, PCH_3), 6.43-6.45 (m, 2 H, 2,5- C_5H_4), 6.77-6.81 (m, 2 H, 3,4- C_5H_4) ppm. **^{13}C -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 1.4 (d, $^1J_{CP}$ = 55.9 Hz, PCH_3), 27.1 (d, $^2J_{CP}$ = 1.0 Hz, $C(CH_3)_3$), 34.5 (d, $^1J_{CP}$ = 45.7 Hz, $C(CH_3)_3$), 76.5 (d, $^1J_{CP}$ = 98.0 Hz, 1- C_5H_4), 113.8 (d, $^2J_{CP}$ = 16.6 Hz, 2,5- C_5H_4), 114.6 (d, $^3J_{CP}$ = 13.0 Hz, 3,4- C_5H_4) ppm. **^{13}C -NMR** (75.5 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 5:1): δ = 1.4 (d, $^1J_{CP}$ = 55.9 Hz, PCH_3), 27.1 (d, $^2J_{CP}$ = 1.0 Hz, $C(CH_3)_3$), 34.6 (d, $^1J_{CP}$ = 45.6 Hz, $C(CH_3)_3$), 76.7 (d, $^1J_{CP}$ = 98.0 Hz, 1- C_5H_4), 113.4 (d, $^2J_{CP}$ = 16.6 Hz, 2,5- C_5H_4), 114.5 (d, $^3J_{CP}$ = 13.0 Hz, 3,4- C_5H_4) ppm. **^{31}P -NMR** (161.9 MHz, C_6D_6): δ = 30.7 ppm. **^{31}P -NMR** (101.3 MHz, C_6D_6 /THF- d_8 5:1): δ = 30.2 ppm. **Elementaranalyse**: $C_{14}H_{25}P$, 224.32 g/mol; ber.(gef.): C, 74.96 (75.09); H, 11.23 (11.12). **HR-ESI-MS**: m/z = 225.1766; ber. für $[M+H]^+$, 225.1767.

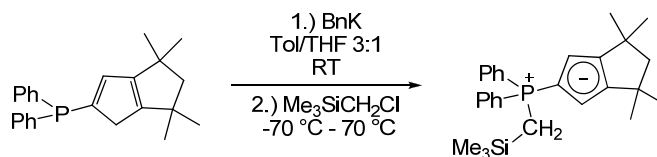
5.2.5 Darstellung von $Me_3SiCH_2-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$ (7)



1.00 g $H_3C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$ (3.93 mmol, 1.00 eq) und 0.53 g KBn (4.07 mmol, 1.04 eq) wurden in 30 mL Toluol/THF 5:1 gelöst und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die beige Suspension auf -30 °C gekühlt und langsam mit 0.6 mL Me_3SiCl (4.69 mmol, 1.19 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 14 h gerührt. Nach Filtration über Celite® wurde das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck vollständig entfernt und der leicht gelbe Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

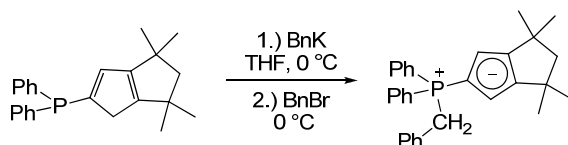
Ausbeute: 0.63 g (1.93 mmol, 49%). **1H -NMR** (500.2 MHz, C_6D_6): δ = -0.10 (s, 9 H, $SiMe_3$), 1.15 (d, $^2J_{HP}$ = 18.4 Hz, 2 H, PCH_2SiMe_3), 2.28 (d, $^3J_{HP}$ = 10.1 Hz, 12 H, $P(NMe_2)_2$), 2.38 (d, $^4J_{HP}$ = 0.5 Hz, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 2.51 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4) ppm. **^{13}C -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = -0.4 (d, $^3J_{CP}$ = 3.3 Hz, $SiMe_3$), 12.3 (d, $^4J_{CP}$ = 3.0 Hz, 3,4- C_5Me_4), 13.5 (s, 2,5- C_5Me_4), 15.7 (d, $^1J_{CP}$ = 79.6 Hz, PCH_2SiMe_3), 37.7 (d, $^2J_{CP}$ = 2.5 Hz, $P(NMe_2)_2$), 74.1 (d, $^1J_{CP}$ = 157.9 Hz, 1- C_5Me_4), 117.0 (d, $^2J_{CP}$ = 17.2 Hz, 2,5- C_5Me_4), 120.6 (d, $^3J_{CP}$ = 19.5 Hz, 3,4- C_5Me_4) ppm. **^{31}P -NMR** (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 52.5 ppm. **Elementaranalyse**: $C_{17}H_{35}N_2PSi$, 326.53 g/mol; ber.(gef.): C, 62.53 (62.36); H, 10.80 (10.88); N, 8.58 (8.63). **HR-ESI-MS**: m/z = 327.2377; ber. für $[M+H]^+$, 327.2380.

5.2.6 Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ (8)

2.00 g $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_3(\text{CMe}_2)_2\text{CH}_2$ (5.77 mmol, 1.00 eq) und 0.80 g BnK (6.14 mmol, 1.06 eq) wurden in 30 mL Toluol/THF 3:1 gelöst und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die beige Suspension auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit 1.0 mL $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (7.17 mmol, 1.24 eq) versetzt. Es wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und für 7 h auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zentrifugiert und vom abgesetzten Niederschlag abdekantiert. Das Lösungsmittel des Zentrifugats wurde im Feinvakuum vollständig entfernt und der leicht gelbe Rückstand mit Pentan digeriert, abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 1.64 g (3.79 mmol, 66 %). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.13$ (s, 9 H, SiMe_3), 1.54 (d, $^2J_{\text{HP}} = 17.1$ Hz, 2 H, $\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$), 1.71 (s, 12 H, CMe_2), 2.47 (s, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 6.01 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3.8$ Hz, 2 H, C_5H_2), 6.89-6.99 (m, 6 H, $m,p\text{-Ph}$), 7.59-7.66 (m, 4 H, $o\text{-Ph}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.0$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, SiMe_3), 14.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 48.7$ Hz, $\text{PCH}_2\text{SiMe}_3$), 33.4 (s, CMe_2), 39.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, CMe_2), 65.0 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 78.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 107.9$ Hz, 1-Cp), 104.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 16.3$ Hz, 2,5-Cp), 128.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, $m\text{-Ph}$), 131.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 84.6$ Hz, $ipso\text{-Ph}$), 131.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $p\text{-Ph}$), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, $o\text{-Ph}$), 145.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 17.8$ Hz, 3,4-Cp) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.8$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{PSi}$, 432.65 g/mol; ber.(gef.): C, 77.73 (77.05); H, 8.62 (8.24). **HR-ESI-MS:** $m/z = 433.2474$; ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$, 433.2475.

5.2.7 Darstellung von $\text{PhCH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ (9)

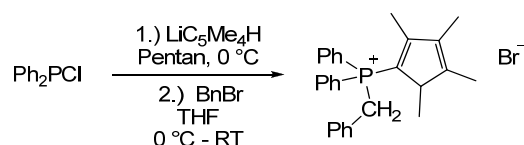
1.00 g $\text{Ph}_2\text{PC}_5\text{H}_3(\text{CMe}_2)_2\text{CH}_2$ (2.89 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 mL THF gelöst, auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit 3.80 g BnK (2.92 mmol, 1.01 eq) versetzt. Es wurde für 30 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann langsam mit 0.4 mL BnBr (3.37 mmol, 1.17 eq) versetzt. Es wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, über Celite[®] filtriert und aus 20 mL eines Lösungsmittelgemischs aus Toluol, Hexan und Et_2O im Verhältnis 1:1:1 umkristallisiert.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 1.64 g (3.79 mmol, 66 %). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.72$ (s, 12 H, CMe_2), 2.49 (s, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 3.52 (d, $^2J_{\text{HP}} = 14.3$ Hz, 2 H, PCH_2Ph), 6.00 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3.2$ Hz, 2 H, C_5H_2), 6.71-6.73 (m, 2 H, $o\text{-PhCH}_2\text{P}$), 6.84-6.99 (m, 9 H, Ph), 7.33-7.37 (m, 4 H, $o\text{-Ph}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$**

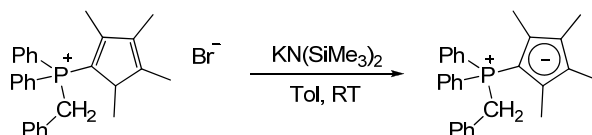
(125.8 MHz, C₆D₆): δ = 33.4 (s, CMe₂), 35.6 (d, $^1J_{CP}$ = 52.9 Hz, PCH₂Ph), 39.7 (d, $^4J_{CP}$ = 1.8 Hz, CMe₂), 64.9 (s, CH₂(CMe₂)₂), 76.5 (d, $^1J_{CP}$ = 104.5 Hz, 1-Cp), 105.2 (d, $^2J_{CP}$ = 15.5 Hz, 2,5-Cp), 127.22 (s, Ph), 127.4 (d, J_{CP} = 3.3 Hz, Ph), 128.4 (d, J_{CP} = 2.6 Hz, Ph), 128.5 (d, J_{CP} = 11.6 Hz, Ph), 131.1 (d, J_{CP} = 5.1 Hz, Ph), 131.3 (d, J_{CP} = 7.4 Hz, Ph), 132.1 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, Ph), 133.6 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, *o*-Ph), 146.3 (d, $^3J_{CP}$ = 18.0 Hz, 3,4-Cp) ppm (aufgrund von Überlagerungen ist eine genauere Zuordnung der ¹³C-Resonanzen nicht möglich). ³¹P-NMR (202.3 MHz, C₆D₆): δ = 8.8 ppm. **Elementaranalyse:** C₃₁H₃₃P, 436.57 g/mol; ber.(gef.): C, 85.29 (83.50); H, 7.62 (7.58). **HR-ESI-MS:** m/z = 437.2389; ber. für [M+H]⁺, 437.2393.

5.2.8 Darstellung von PhCH₂-PPh₂-C₅Me₄H-Br (10)



1.20 g LiC₅Me₄H (9.35 mmol, 1.05 eq) wurden in 30 mL Pentan suspendiert und bei 0 °C mit 1.6 mL Ph₂PCl (8.91 mmol, 1.00 eq) versetzt. Nach 16 h wurde über Celite[®] filtriert, mit Pentan gespült und das Filtrat im Feinvakuum weitestgehend eingeeengt. Das erhaltene viskose Öl wurde in 22 mL THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und 1.1 mL BnBr (9.26 mmol, 1.04 eq) zugespritzt. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktion für 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 mL Hexan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

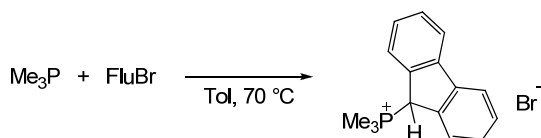
Ausbeute: 4.10 g (8.59 mmol, 96%). ¹H-NMR (500.2 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (d, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3 H, 5-C₅Me₄H), 1.39 (d, $^4J_{HP}$ = 1.2 Hz, 3 H, 2-C₅Me₄H), 1.77 (s, 3 H, 3-C₅Me₄H), 1.94 (s, 3 H, 4-C₅Me₄H), 3.75 (s, br, 1 H, 5-C₅Me₄H), 4.42 (dd, $^2J_{HH}$ = 14.3 Hz, $^2J_{HP}$ = 14.3 Hz, 1 H, PCH_aH_bPh), 5.39 (dd, $^1J_{HH}$ = 14.7 Hz, $^2J_{HP}$ = 14.7 Hz, 1 H, PCH_aH_bPh), 7.03-7.04 (m, 2 H, PCH₂-*o*-Ph), 7.10 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2 H, PCH₂-*m*-Ph), 7.18-7.21 (m, 1 H, PCH₂-*p*-Ph), 7.53-7.63 (m, 6 H, Ph), 7.66-7.68 (m, 2 H, Ph), 7.78-7.82 (m, 2 H, Ph) ppm. ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃): δ = 10.7 (s, 3-C₅Me₄H), 13.1 (d, $^4J_{CP}$ = 1.6 Hz, 4-C₅Me₄H), 15.2 (s, 5-C₅Me₄H), 16.2 (d, $^3J_{CP}$ = 3.4 Hz, 2-C₅Me₄H), 32.9 (d, $^1J_{CP}$ = 50.0 Hz, PCH₂Ph), 53.7 (d, $^2J_{CP}$ = 13.0 Hz, 5-C₅Me₄H), 112.3 (d, $^1J_{CP}$ = 95.1 Hz, 1-C₅Me₄H), 119.4 (d, $^1J_{CP}$ = 85.5 Hz, *ipso*-Ph), 120.0 (d, $^1J_{CP}$ = 86.0 Hz, *ipso*-Ph), 128.1 (d, J_{CP} = 8.5 Hz, Ph), 128.3 (d, J_{CP} = 3.8 Hz, Ph), 128.9 (d, J_{CP} = 3.3 Hz, Ph), 130.0 (d, J_{CP} = 12.4 Hz, Ph), 130.2 (d, J_{CP} = 12.6 Hz, Ph), 131.4 (d, J_{CP} = 5.5 Hz, Ph), 133.7 (d, J_{CP} = 9.9 Hz, Ph), 134.4 (d, J_{CP} = 3.1 Hz, Ph), 134.5 (d, J_{CP} = 3.0 Hz, Ph), 136.4 (d, $^3J_{CP}$ = 15.5 Hz, 3-C₅Me₄H), 157.5 (d, $^3J_{CP}$ = 8.3 Hz, 4-C₅Me₄H), 168.2 (d, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, 2-C₅Me₄H) ppm. ³¹P-NMR (101.3 MHz, CDCl₃): δ = 12.3 ppm. **Elementaranalyse:** C₂₈H₃₀BrP, 477.42 g/mol; ber.(gef.): C, 70.44 (69.82); H, 6.33 (6.39); Br, 16.74 (16.26). **HR-ESI-MS:** m/z = 397.2077; ber. für [M]⁺, 397.2080.

5.2.9 Darstellung von PhCH₂-PPh₂-C₅Me₄ (11)

1.50 g PhCH₂-PPh₂-C₅Me₄H-Br (3.14 mmol, 1.00 eq) und 0.66 g KN(SiMe₃)₂ (3.31 mmol, 1.05 eq) wurden bei Raumtemperatur in 20 mL Toluol aufgenommen und für 6 h gerührt. Die orange Suspension wurde über Celite® filtriert und bis auf 4 mL eingeeengt. Daraufhin wurde mit 5 mL Pentan versetzt, der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und mit 10 mL Pentan gewaschen. Es wurde im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in einem Gemisch aus Toluol und Pentan (3:1) bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 0.85 g (2.14 mmol, 68%). **¹H-NMR** (400.0 MHz, C₆D₆): δ = 2.10 (s, 6 H, 2,5-C₅Me₄), 2.51 (s, 6 H, 3,4-C₅Me₄), 3.77 (d, ²J_{HP} = 14.1 Hz, 2 H, PCH₂Ph), 6.86-7.00 (m, 11 H, *m,p*-Ph/CH₂Ph), 7.27-7.32 (m, 4 H, *o*-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 12.4 (d, ⁴J_{CP} = 2.6 Hz, 3,4-C₅Me₄), 14.8 (s, 2,5-C₅Me₄), 35.4 (d, ¹J_{CP} = 52.8 Hz, PCH₂Ph), 67.0 (d, ¹J_{CP} = 107.7 Hz, 1-C₅Me₄), 119.7 (d, ²J_{CP} = 15.0 Hz, 2,5-C₅Me₄), 122.1 (d, ³J_{CP} = 18.3 Hz, 3,4-C₅Me₄), 127.5 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, Ph), 128.6 (s, Ph), 128.7 (s, Ph), 129.1 (s, Ph), 131.2 (d, J_{CP} = 5.4 Hz, Ph), 131.9 (d, J_{CP} = 2.8 Hz, Ph), 132.0 (d, J_{CP} = 7.4 Hz, Ph), 133.9 (d, ²J_{CP} = 9.4 Hz, *o*-Ph) ppm. **³¹P-NMR** (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 8.2 ppm. **Elementaranalyse:** C₂₈H₂₉P, 396.50 g/mol; ber.(gef.): C, 84.82 (82.24); H, 7.37 (7.12). **HR-ESI-MS:** *m/z* = 397.2074; ber. für [M+H]⁺, 397.2080.

5.2.10 Darstellung von Me₃P-FluH-Br (12)

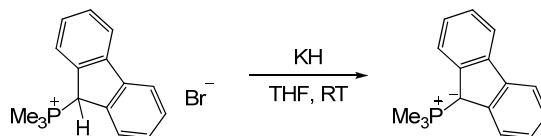
3.50 g 9-Bromfluoren (14.28 mmol, 1.00 eq) wurden in 30 mL Toluol gelöst und mit 1.6 mL Me₃P (15.52 mmol, 1.09 eq) versetzt. Daraufhin wurde für 12 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, erst mit Toluol, dann mit Pentan gewaschen und anschließend im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten durch langsames Verdampfen einer Lösung in Chloroform erhalten werden.

Ausbeute: 4.25 g (13.24 mmol, 93%). **¹H-NMR** (500.2 MHz, CDCl₃): δ = 2.10 (d, ²J_{HP} = 13.7 Hz, 9 H, PMe₃), 6.26 (d, ²J_{HP} = 19.5 Hz, 1 H, 9-C₁₃H₉), 7.43 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, 3,6-C₁₃H₉), 7.54 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, 2,7-C₁₃H₉), 7.75 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HP} = 1.6 Hz, 2 H, 1,8-C₁₃H₉), 7.86 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, 4,5-C₁₃H₉) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 8.0 (d, ¹J_{CP} = 54.4 Hz, PMe₃), 43.0 (d, ¹J_{CP} = 46.0 Hz, 9-C₁₃H₉), 121.4 (d, ⁴J_{CP} = 1.7 Hz, 4,5-C₁₃H₉), 126.1 (d, ³J_{CP} = 3.7 Hz, 1,8-

$C_{13}H_9$), 128.4 (d, $^5J_{CP} = 3.0$ Hz, 3,6- $C_{13}H_9$), 129.8 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, 2,7- $C_{13}H_9$), 136.3 (d, $^3J_{CP} = 5.8$ Hz, 4a,4b- $C_{13}H_9$), 141.8 (d, $^2J_{CP} = 4.4$ Hz, 8a,9a- $C_{13}H_9$) ppm. ^{31}P -NMR (121.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 30.8$ ppm.

5.2.11 Darstellung von Me_3P -Flu (13)



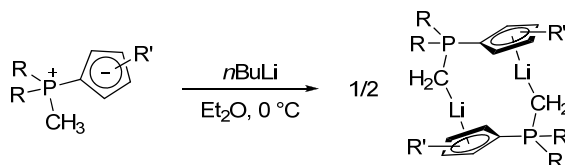
4.25 g Me_3P -FluH-Br (13.2 mmol, 1.00 eq) und 0.65 g KH (16.2 mmol, 1.22 eq) wurden in 25 mL THF suspendiert und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde über Celite[®] filtriert und mit 5 mL THF gespült. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum vollständig erwärmt, das rötliche Rohprodukt im Feinvakuum getrocknet. Die Aufreinigung erfolgte durch Heißextraktion mit Toluol, um ein orange-gelbes Pulver zu erhalten.

Einkristalle konnten aus gesättigter Lösung in Toluol bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 1.84 g (7.66 mmol, 58%). 1H -NMR (400.0 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.95$ (d, $^2J_{HP} = 13.4$ Hz, 9 H, PMe_3), 6.83 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2 H, 3,6- $C_{13}H_9$), 7.07 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2 H, 2,7- $C_{13}H_9$), 7.45 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2 H, 1,8- $C_{13}H_9$), 7.97 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2 H, 4,5- $C_{13}H_9$) ppm. ^{13}C -NMR (100.6 MHz, THF- d_8): $\delta = 13.9$ (d, $^1J_{CP} = 58.7$ Hz, PMe_3), 58.8 (d, $^1J_{CP} = 121.1$ Hz, 9- $C_{13}H_9$), 115.5 (s, 3,6- $C_{13}H_9$), 116.3 (s, 1,8- $C_{13}H_9$), 120.1 (d, $^4J_{CP} = 1.1$ Hz, 4,5- $C_{13}H_9$), 123.4 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, 2,7- $C_{13}H_9$), 130.9 (d, $^3J_{CP} = 13.7$ Hz, 4a,4b- $C_{13}H_9$), 141.5 (d, $^2J_{CP} = 15.8$ Hz, 8a,9a- $C_{13}H_9$) ppm. ^{31}P -NMR (161.9 MHz, THF- d_8): $\delta = 1.7$ ppm. **Elementaranalyse:** $C_{16}H_{17}P$, 240.28 g/mol; ber.(gef.): C, 79.98 (79.71); H, 7.13 (6.97).

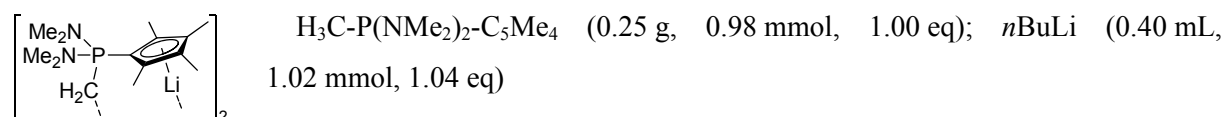
5.3 Synthese von Lithiumphosphoniumdi- und -trilyden

5.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[Li\{CH_2-PR_2-Cp^{R'}\}]_2$

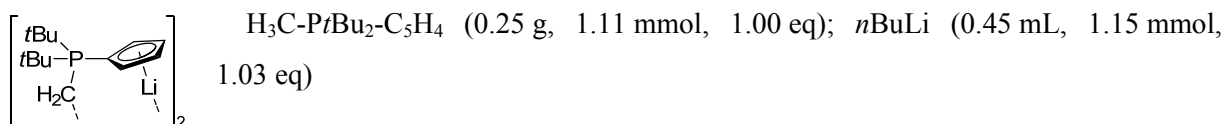


$H_3C-PR_2-Cp^{R'}$ wurde in 5 mL Et_2O suspendiert, auf 0 °C gekühlt und mit $nBuLi$ (2.55 M in Hexan) versetzt. Der leicht gelbe bis beige Feststoff löste sich und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach 16 h wurden 4 mL Pentan hinzugegeben. Es wurde zentrifugiert, das Lösungsmittel abdekantiert, erneut in 4 mL Pentan aufgenommen, zentrifugiert und dekantiert. Der Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

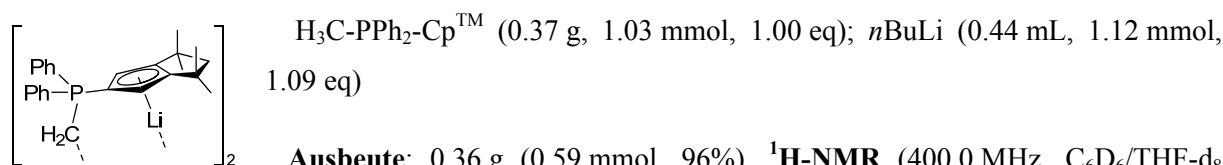
Einkristalle von $[Li\{CH_2-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}]_2$ und $[Li\{CH_2-PtBu_2-C_5H_4\}]_2$ konnten jeweils aus einer gesättigten Lösung in Et_2O bei -30 °C erhalten werden.

[Li{CH₂-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}]₂ (16)

Ausbeute: 0.21 mg (0.41 mmol, 82%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = -0.43 (d, ²J_{HP} = 11.6 Hz, 2 H, PCH₂), 2.25 (s, 6 H, 3,4-C₅Me₄), 2.27 (s, 6 H, 2,5-C₅Me₄), 2.40 (d, ³J_{HP} = 9.0 Hz, 12 H, P(NMe₂)₂) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = 0.9 (d, ¹J_{CP} = 82.3 Hz, PCH₂), 10.9 (s, 3,4-C₅Me₄), 11.9 (s, 2,5-C₅Me₄), 37.6 (s, P(NMe₂)₂), 94.0 (d, 1-C₅Me₄ (durch 2D-NMR lokalisiert, Intensität zu gering, um Kopplungskonstante zu bestimmen)), 114.2 (d, ^{3/4}J_{CP} = 13.5 Hz, 2,5-/3,4-C₅Me₄), 115.2 (d, ^{3/4}J_{CP} = 14.6 Hz, 2,5-/3,4-C₅Me₄) ppm. **³¹P-NMR** (121.5 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = 66.8 ppm. **⁷Li-NMR** (155.5 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = -6.3 ppm. **Elementaranalyse:** C₂₈H₅₂Li₂N₄P₂, 520.56 g/mol; ber.(gef.): C, 64.60 (63.15); H, 10.07 (9.97); N, 10.76 (10.48).

[Li{CH₂-PtBu₂-C₅H₄}]₂ (17)

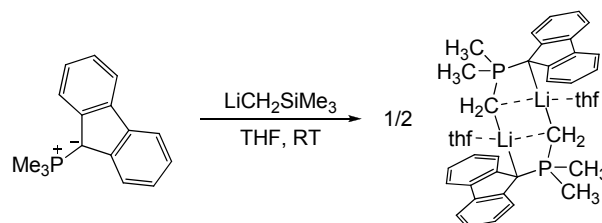
Ausbeute: 0.23 g (0.50 mmol, 90%). **¹H-NMR** (400.0 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = -0.86 (d, ²J_{HP} = 13.0 Hz, 2 H, PCH₂Li), 1.15 (d, ³J_{HP} = 12.9 Hz, 18 H, C(CH₃)₃), 6.22-6.24 (m, 2 H, 2,5-C₅H₄), 6.32-6.34 (m, 2 H, 3,4-C₅H₄) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = -13.9 (d, ¹J_{CP} = 26.0 Hz, PCH₂Li), 28.4 (s, C(CH₃)₃), 34.7 (d, ¹J_{CP} = 44.5 Hz, C(CH₃)₃), 95.6 (d, ¹J_{CP} = 96.4 Hz, 1-C₅H₄), 108.2 (d, ³J_{CP} = 12.3 Hz, 3,4-C₅H₄), 112.7 (d, ²J_{CP} = 9.7 Hz, 2,5-C₅H₄) ppm. **³¹P-NMR** (161.9 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = 51.0 ppm. **⁷Li-NMR** (155.5 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = -5.6 ppm. **Elementaranalyse:** C₂₈H₄₈Li₂P₂, 460.52 g/mol; gef.(ber.): C, 73.03 (72.96); H, 10.51 (10.57).

[Li{CH₂-PPh₂-CpTM}]₂ (18)

Ausbeute: 0.36 g (0.59 mmol, 96%). **¹H-NMR** (400.0 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = 0.09 (d, ²J_{HP} = 12.1 Hz, 2 H, PCH₂Li), 1.43 (s, 12 H, CMe₂), 2.22 (s, 2 H, CH₂(CMe₂)₂), 5.82 (d, ³J_{HP} = 3.7 Hz, 2 H, C₅H₂), 6.99-7.07 (m, 6 H, *o,p*-Ph), 7.64-7.69 (m, 4 H, *m*-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = -3.0 (d, ¹J_{CP} = 37.3 Hz, PCH₂Li), 33.2 (s, CMe₂), 39.6 (d, ⁴J_{CP} = 1.3 Hz, CMe₂), 64.4 (s, CH₂(CMe₂)₂), 99.0 (d, 1-C₅H₂ (durch 2D-NMR lokalisiert, Intensität zu gering, um Kopplungskonstante zu bestimmen)), 100.5 (d, ²J_{CP} = 13.2 Hz, 2,5-C₅H₂), 128.2 (s, *o*-Ph), 130.3 (s, *p*-Ph), 132.3 (d, ³J_{CP} = 9.6 Hz, *m*-Ph), 137.1 (d, *ipso*-Ph (durch 2D-NMR lokalisiert, Intensität zu gering, um Kopplungskonstante zu bestimmen)), 141.1 (d, ³J_{CP} = 14.0 Hz, 3,4-C₅H₂) ppm. **³¹P-NMR** (161.9 MHz, C₆D₆/THF-d₈ 5:1): δ = 21.4 ppm. **⁷Li-NMR** (155.5 MHz,

C₆D₆/THF-d₈ 5:1): $\delta = -4.3$ ppm. **Elementaranalyse:** C₅₀H₅₆Li₂P₂, 632.80 g/mol; ber.(gef.): C, 81.95 (80.53); H, 7.70 (7.67).

5.3.2 Darstellung von [Li{CH₂-PMe₂-Flu}(thf)]₂ (20)

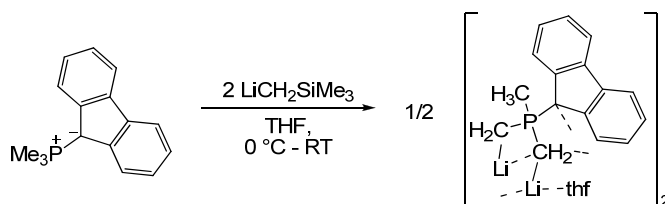


250 mg Me₃P-Flu (1.04 mmol, 1.00 eq) und 98 mg LiCH₂SiMe₃ (1.04 mmol, 1.00 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit 5 mL THF versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum entfernt.

Eine einkristalline Probe des Diethylether-Addukts konnte durch Deprotonierung mit nBuLi in Diethylether bei 0 °C und Lagerung der klaren Lösung bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 325 mg (0.51 mmol, 98%). Die Kalibration des angegebenen ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrums erfolgte anhand des zugesetzten SiMe₄. **¹H-NMR** (300.1 MHz, THF-d₈): $\delta = -0.17$ (d, ²J_{HP} = 12.4 Hz, 2 H, PCH₂Li), 1.75 (d, ²J_{HP} = 12.1 Hz, 6 H, P(CH₃)₂), 6.60 - 6.65 (m, 2 H, 3,6-C₁₃H₉), 6.89 - 6.95 (m, 2 H, 2,7-C₁₃H₉), 7.70 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H, 1,8-C₁₃H₉), 7.91 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2 H, 4,5-C₁₃H₉) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, THF-d₈): $\delta = 2.7$ (d, ¹J_{CP} = 35.7 Hz, PCH₂Li), 21.2 (d, ¹J_{CP} = 53.6 Hz, PMe₂), 72.5 (d, ¹J_{CP} = 117.1 Hz, 9-C₁₃H₉), 112.3 (s, 3,6-C₁₃H₉), 116.73 (s, 1,8-C₁₃H₉), 119.3 (d, ⁴J_{CP} = 1.3 Hz, 4,5-C₁₃H₉), 121.4 (s, 2,7-C₁₃H₉), 128.3 (d, ³J_{CP} = 12.1 Hz, 4a,4b-C₁₃H₉), 141.0 (d, ²J_{CP} = 14.1 Hz, 8a,9a-C₁₃H₉) ppm. **³¹P-NMR** (101.3 MHz, THF-d₈): $\delta = 9.2$ ppm.

5.3.3 Darstellung von [Li₂{(CH₂)₂-PMe-Flu}]₂ (21)



255 mg Me₃P-Flu (1.06 mmol, 1.00 eq) und 200 mg LiCH₂SiMe₃ (2.12 mmol, 2.00 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei 0 °C mit 5 mL THF versetzt. Es wurde 5 h bei 0 °C und daraufhin 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum entfernt.

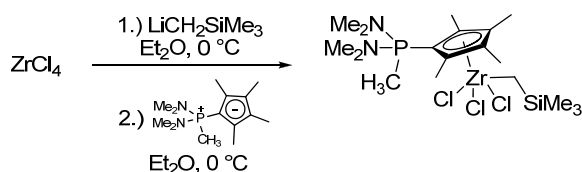
Eine einkristalline Probe des Diethylether-Addukts konnte durch Deprotonierung mit nBuLi in Diethylether bei 0 °C und Lagerung der klaren Lösung bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 330 mg (0.51 mmol, 96%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, THF-d₈): $\delta = -0.08$ (d, ²J_{HP} = 13.5 Hz, 4 H, P(CH₂)₂), 1.63 (d, ²J_{HP} = 11.1 Hz, 3 H, PCH₃), 6.51 - 6.56 (m, 2 H, 3,6-C₁₃H₉), 6.84 - 6.90 (m, 2 H, 2,7-C₁₃H₉), 7.91 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, 1,8-C₁₃H₉), 8.14 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2 H, 4,5-C₁₃H₉) ppm.

^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF- d_8): δ = 8.3 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 37.4 Hz, $\text{P}(\text{CH}_2)_2$), 21.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 53.6 Hz, PMe), 110.6 (s, 3,6- C_{13}H_9), 117.8 (s, 4,5- C_{13}H_9), 118.8 (s, 1,8- C_{13}H_9), 120.3 (s, 2,7- C_{13}H_9), 126.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.1 Hz, 4a,4b- C_{13}H_9), 140.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.8 Hz, 8a,9a- C_{13}H_9) ppm (Resonanz für 9- C_{13}H_9 wurde nicht detektiert). **^{31}P -NMR** (101.3 MHz, THF- d_8): δ = 16.5 ppm.

5.4 Synthese von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Zirconiums

5.4.1 Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3]$ (22)

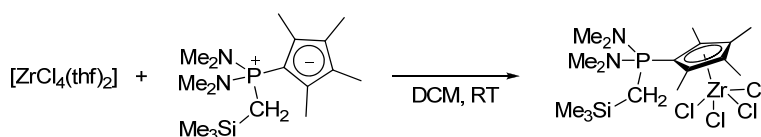


260 mg ZrCl_4 (1.12 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Et_2O suspendiert, auf 0 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 110 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (1.17 mmol, 1.05 eq) in 2 mL Et_2O versetzt. Nach 3 h bei 0 °C wurde langsam eine Lösung von 320 mg $\text{H}_3\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (1.26 mmol, 1.13 eq) in 4 mL Et_2O hinzugegeben. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen. Es wurde auf 80 °C erwärmt und erneut für 1 h gerührt. Die gelbe Suspension wurde heiß filtriert und mit 5 mL heißem Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde zunächst auf Raumtemperatur und dann auf -30 °C abgekühlt, um das Produkt als gelbe Nadeln auszukristallisieren. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer heißgesättigten Lösung in Toluol durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 350 mg (0.65 mmol, 58%). **^1H -NMR** (400.0 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ 5:1): δ = 0.55 (s, 9 H, SiMe_3), 0.93 (s, 2 H, CH_2SiMe_3), 2.08 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4), 2.11 (s, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 2.18 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 10.0 Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 2.31 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 13.8 Hz, 3 H, PCH_3) ppm. **^{13}C -NMR** (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ 5:1): δ = 3.1 (s, SiMe_3), 13.0 (s, 3,4- C_5Me_4), 13.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 93.4 Hz, PCH_3), 14.7 (s, 2,5- C_5Me_4), 37.1 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.5 Hz, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 64.9 (s, CH_2SiMe_3), 100.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 131.8 Hz, 1- C_5Me_4), 128.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 11.2 Hz, 2,5- C_5Me_4), 130.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.1 Hz, 3,4- C_5Me_4) ppm. **^{31}P -NMR** (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ 5:1): δ = 55.4 ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{PSiZr}$, 539.15 g/mol; ber.(gef.): C, 40.10 (39.23); H, 7.10 (6.98); N, 5.20 (5.35).

5.4.2 Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_2\text{SiMe}_3\}\text{Cl}_4]$ (23)



155 mg $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ (0.41 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL DCM gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit 135 mg $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.41 mmol, 1.00 eq) als Feststoff versetzt. Es

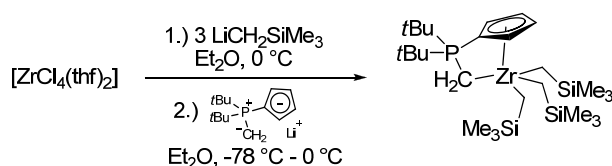
wurde für 3 h gerührt und dann mit 12 mL Hexan versetzt. Es wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung vom abgesetzten Feststoff dekantiert. Der farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet und aus 5 mL DCM durch Überschichten mit 10 mL Hexan umkristallisiert. Das Zielprodukt wurde als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert.

Einkristalle konnten aus einer Lösung in DCM durch Überschichten mit Hexan bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 145 mg (0.26 mmol, 63%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.34 (s, 9 H, SiMe₃), 2.20 (s, 6 H, 2,5-/3,4-C₅Me₄), 2.31 (s, 6 H, 2,5-/3,4-C₅Me₄), 2.60 (d, ²J_{HP} = 18.4 Hz, 2 H, CH₂SiMe₃), 2.68 (d, ³J_{HP} = 10.0 Hz, 12 H, NMe₂) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.3 (d, ³J_{CP} = 3.5 Hz, SiMe₃), 14.0 (s, 3,4-C₅Me₄), 15.6 (s, 2,5-C₅Me₄), 16.2 (d, ¹J_{CP} = 85.7 Hz, CH₂SiMe₃), 38.6 (d, ²J_{CP} = 4.3 Hz, NMe₂), 132.3 (d, ^{2/3}J_{CP} = 9.6 Hz, 2,5-/3,4-C₅Me₄), 134.4 (d, ^{2/3}J_{CP} = 11.5 Hz, 2,5-/3,4-C₅Me₄) ppm (Resonanz für 1-C₅Me₄ wurde nicht detektiert). **³¹P-NMR** (161.9 MHz, CD₂Cl₂): δ = 60.3 ppm. **Elementaranalyse:** C₁₇H₃₅Cl₄N₂PSiZr, 559.57 g/mol; ber.(gef.): C, 36.49 (36.50); H, 6.30 (6.25); N, 5.01 (6.25).

5.5 Synthese von CpPC-Trimethylsilylmethyl-Komplexen des Zirconiums

5.5.1 Darstellung von [Zr{CH₂-PtBu₂-C₅H₄}(CH₂SiMe₃)₃] (24)



340 mg [ZrCl₄(thf)₂] (0.90 mmol, 1.04 eq) wurden in 15 mL Et₂O suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wurde langsam mit einer Lösung von 260 mg LiCH₂SiMe₃ (2.76 mmol, 3.18 eq) in 5 mL Et₂O versetzt. Nach 4 h bei 0 °C wurde auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit einer Suspension von 200 mg [Li{CH₂-PtBu₂-C₅H₄}]₂ (0.44 mmol, 0.50 eq) in 6 mL Et₂O versetzt. Es wurde langsam auf 0 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 15 mL Hexan aufgenommen, über Celite[®] filtriert und auf ein Fünftel des Ausgangsvolumens eingeeengt. Die klare Lösung wurde über Nacht bei -30 °C gelagert. Das Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen hellbraunen Feststoff abdekantiert, dieser mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Feinvakuum bei 0 °C getrocknet.

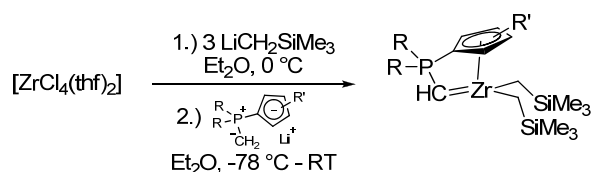
Die Substanz ist thermolabil und zersetzt sich bei Lagerung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Wochen zu nicht identifizierten Abbauprodukten.

Ausbeute: 350 mg (0.61 mmol, 68%). **¹H-NMR** (400.0 MHz, C₆D₆): δ = -0.13 (d, ²J_{HP} = 7.2 Hz, 2 H, PCH₂), 0.39 (s, 27 H, SiMe₃), 0.86 (d, ³J_{HP} = 14.1 Hz, 18 H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 6 H, CH₂SiMe₃), 5.89 (dd, ⁴J_{HP} = 2.3 Hz, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 2 H, 3,4-C₅H₄), 6.56 (dd, ³J_{HP} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 2 H, 2,5-

C_5H_4) ppm. ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 4.1 (s, $SiMe_3$), 11.9 (d, $^1J_{CP}$ = 21.9 Hz, PCH_2), 28.0 (d, $^2J_{CP}$ = 1.1 Hz, $C(CH_3)_3$), 34.7 (d, $^1J_{CP}$ = 35.6 Hz, $C(CH_3)_3$), 56.0 (d, $^3J_{CP}$ = 2.6 Hz, CH_2SiMe_3), 88.8 (d, $^1J_{CP}$ = 86.0 Hz, 1- C_5H_4), 109.6 (d, $^2J_{CP}$ = 9.3 Hz, 2,5- C_5H_4), 119.3 (d, $^3J_{CP}$ = 10.2 Hz, 3,4- C_5H_4) ppm. ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6): δ = 45.9 ppm. **Elementaranalyse:** $C_{26}H_{57}PSi_3Zr$, 576.19 g/mol; ber.(gef.): C, 54.20 (54.10); H, 9.97 (10.06).

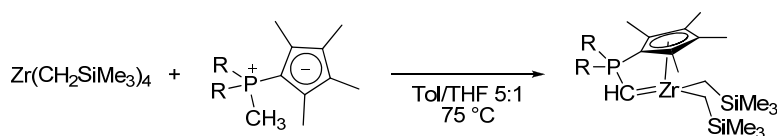
5.5.2 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von $[Zr\{CH-PR_2-Cp^{R'}\} (CH_2SiMe_3)_2]$

Methode A:



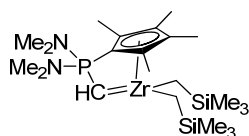
Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von LICHTENBERG im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[54a] $[ZrCl_4(thf)_2]$ wurde in Et_2O suspendiert und bei 0 °C langsam mit einer Lösung von $LiCH_2SiMe_3$ in Et_2O versetzt. Nach 4 h wurde auf -78 °C gekühlt und eine Suspension des lithiierten Liganden in Et_2O tropfenweise zugegeben. Es wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen und über Celite[®] filtriert. Die klare gelbliche Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen eingeeengt und bei -30 °C gelagert. Der auskristallisierte Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Pentan (-30 °C) gewaschen. Es zeigte sich, dass die Deprotonierung des Liganden ohne negative Auswirkungen auch *in situ* geschehen kann. Dazu wurde der Ligand in Et_2O gelöst und bei 0 °C mit *n*BuLi versetzt, für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und die erhaltene Suspension ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Methode B:



$Zr(CH_2SiMe_3)_4$ und der Ligand wurden zusammen eingewogen und in dem Lösungsmittelgemisch (Tol/THF 5:1 oder Benzol/THF 5:1) gelöst. Daraufhin wurde für 3 h in einem vorgeheizten Ölbad bei 75 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und bei -30 °C gelagert. Der auskristallisierte Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Pentan (-30 °C) gewaschen.

$[Zr\{CH-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}(CH_2SiMe_3)_2]$ (25)



Methode A: $[ZrCl_4(thf)_2]$ (380 mg, 1.01 mmol, 1.03 eq in 12 mL Et_2O); $LiCH_2SiMe_3$ (0.29 g, 3.08 mmol, 3.13 eq in 8 mL Et_2O); $[Li\{CH_2-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}]_2$ (0.26 g, 0.49 mmol, 0.50 eq in 8 mL Et_2O).

Ausbeute: 0.24 g (0.46 mmol, 47%).

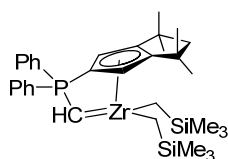
Methode B: $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (0.44 g, 1.00 mmol, 1.00 eq); $\text{H}_3\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.25 g, 0.98 mmol, 0.98 eq); 15 mL Tol/THF 5:1.

Ausbeute: 0.35 mg (0.68 mmol, 69%).

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, C_6D_6): δ = -0.42 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.14 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.41 (s, 18 H, SiMe_3), 1.82 (s, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 1.92 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4), 2.35 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.1$ Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 6.14 (d, $^2J_{\text{HP}} = 3.3$ Hz, 1 H, PCH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 3.7 (s, SiMe_3), 11.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 12.3 (s, 2,5- C_5Me_4), 35.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 47.5 (s, CH_2SiMe_3), 81.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 149.0$ Hz, 1- C_5Me_4), 119.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 63.1$ Hz, PCH), 122.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 125.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, 2,5- C_5Me_4) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.3 MHz, C_6D_6): δ = 31.0 ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{PSi}_2\text{Zr}$, 517.99 g/mol; ber.(gef.): C, 51.01 (50.26); H, 9.15 (9.15); N, 5.41 (5.81).

$[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (26)



Methode A: $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ (0.40 g, 1.06 mmol, 1.06 eq in 12 mL Et_2O); $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (0.30 g, 3.19 mmol, 3.19 eq in 8 mL Et_2O); $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}]_2$ (0.36 g, 0.50 mmol, 0.50 eq in 8 mL Et_2O).

Ausbeute: 0.26 g (0.42 mmol, 42%).

Methode B: $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (0.33 g, 0.75 mmol, 1.00 eq); $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ (0.25 g, 0.69 mmol, 0.92 eq); 10 mL Tol/THF 5:1.

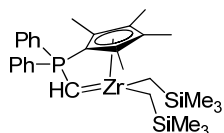
Trotz längerer Reaktionszeit konnte keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Bei erhöhter Reaktionstemperatur wurde eine unselektive Reaktion beobachtet.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.0 MHz, C_6D_6): δ = 0.05 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.40 (s, 18 H, SiMe_3), 0.75 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 1.18 (s, 6 H, CMe_2), 1.27 (s, 6 H, CMe_2), 1.86 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 1 H, CH_aH_b / CH_aH_b), 1.97 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 1 H, CH_aH_b / CH_aH_b), 5.60 (d, $^3J_{\text{HP}} = 3.8$ Hz, 2 H, C_5H_2), 6.59 (d, $^2J_{\text{HP}} = 6.4$ Hz, 1 H, PCH), 7.04-7.11 (m, 6 H, *m*-/*p*-Ph), 7.73-7.79 (m, 4 H, *o*-Ph) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 3.6 (s, SiMe_3), 32.0 (s, CMe_2), 32.3 (s, CMe_2), 40.1 (s, CMe_2), 52.1 (s, CH_2SiMe_3), 62.4 (s, CH_2), 80.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 105.1$ Hz, 1-Cp), 106.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, 2,5- C_5H_2), 116.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 27.5$ Hz, PCH), 128.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, *m*-Ph), 131.2 (s, *p*-Ph), 131.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, *o*-Ph), 134.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 70.0$ Hz, *ipso*-Ph), 148.1 (d,

$^3J_{CP} = 13.0$ Hz, 3,4- C_5H_2) ppm. ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.7$ ppm. **Elementaranalyse:** $C_{33}H_{49}PSi_2Zr$, 624.11 g/mol; ber.(gef.): C, 63.51 (63.43); H, 7.91 (7.96).

[Zr{CH-PPh₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂] (27)



Die Verbindung wurde erstmals von LICHTENBERG im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[54a]

Methode A: [ZrCl₄(thf)₂] (0.38 g, 1.01 mmol, 1.01 eq in 12 mL Et₂O); LiCH₂SiMe₃ (0.29 g, 3.08 mmol, 3.08 eq in 8 mL Et₂O); [Li{CH₂-PPh₂-C₅Me₄}]₂ (0.32 g, 0.50 mmol, 0.50 eq in 8 mL Et₂O).

Ausbeute: 0.31 g (0.53 mmol, 53%).

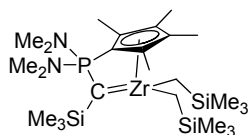
Methode B: Zr(CH₂SiMe₃)₄ (0.46 g, 1.05 mmol, 1.00 eq); H₃C-PPh₂-C₅Me₄ (0.33 g, 1.03 mmol, 0.99 eq); 15 mL Tol/THF 5:1.

Ausbeute: 0.40 g (0.68 mmol, 67%).

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.38$ (d, $^2J_{HH} = 11.9$ Hz, 2 H, $CH_aH_bSiMe_3$ / $CH_aH_bSiMe_3$), 0.23 (d, $^2J_{HH} = 11.9$ Hz, 2 H, $CH_aH_bSiMe_3$ / $CH_aH_bSiMe_3$), 0.43 (s, 18 H, SiMe₃), 1.45 (s, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 1.84 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4), 6.12 (d, $^2J_{HP} = 6.5$ Hz, 1 H, PCH), 6.98-7.09 (m, 6 H, *o,p*-Ph), 7.71-7.78 (m, 4 H, *m*-Ph) ppm. ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.7$ (s, SiMe₃), 11.3 (d, $^4J_{CP} = 1.1$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 13.8 (d, $^3J_{CP} = 1.1$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 49.0 (s, CH₂SiMe₃), 69.9 (d, $^1J_{CP} = 109.5$ Hz, 1- C_5Me_4), 103.0 (d, $^1J_{CP} = 27.4$ Hz, PCH), 124.1 (d, $^3J_{CP} = 13.5$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 125.9 (d, $^2J_{CP} = 11.5$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 128.8 (d, $^2J_{CP} = 11.5$ Hz, *o-Ph*), 130.4 (d, $^3J_{CP} = 11.2$ Hz, *m-Ph*), 130.7 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, *p-Ph*), 138.3 (d, $^1J_{CP} = 66.6$ Hz, *ipso-Ph*) ppm. ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -8.8$ ppm. **Elementaranalyse:** $C_{30}H_{45}PSi_2Zr$, 584.05 g/mol; ber.(gef.): C, 61.69 (61.86); H, 7.77 (7.74).

Versuch der Darstellung von [Zr{CSiMe₃-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂]



Methode A: [ZrCl₄(thf)₂] (125 mg, 0.33 mmol, 1.08 eq in 8 mL Et₂O); LiCH₂SiMe₃ (94 mg, 1.00 mmol, 3.26 eq in 3 mL Et₂O); Me₃SiCH₂-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (100 mg, 0.31 mmol, 1.00 eq in 5 mL Et₂O). *n*BuLi (2.55 M in Hexan, 0.12 mL, 0.31 mmol, 1.00 eq)

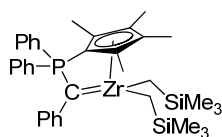
Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine unselektive Reaktion festgestellt.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Et₂O): $\delta = 28.5, 30.5, 30.8, 48.6, 49.2, 67.1$ ppm.

Methode B: Zr(CH₂SiMe₃)₄ (100 mg, 0.23 mmol, 1.00 eq); Me₃SiCH₂-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (70 mg, 0.21 mmol, 0.94 eq); 5 mL Benzol/THF 5:1.

Trotz Erhitzen auf 60 °C für 16 h konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie kein Umsatz festgestellt werden.

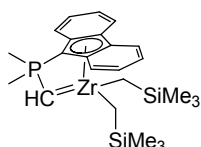
Versuch der Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{CPh-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$



Methode B: $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (30 mg, 68 μmol , 1.00 eq); $\text{PhCH}_2\text{-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (25 mg, 63 μmol , 0.92 eq); 0.6 mL Benzol/THF 5:1.

Trotz Erhitzen auf 60 °C für 16 h konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie kein Umsatz festgestellt werden.

Versuch der Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{CH-PMe}_2\text{-Flu}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$

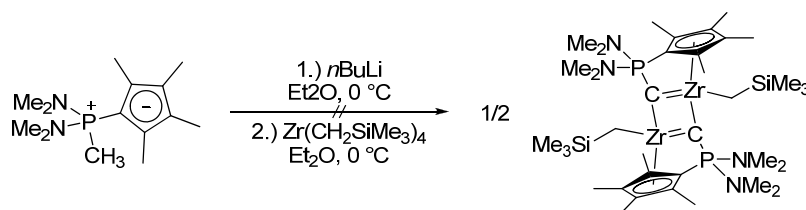


Methode B: $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (214 mg, 0.49 mmol, 1.00 eq); $\text{Me}_3\text{P-Flu}$ (104 mg, 0.43 mmol, 0.89 eq); 0.6 mL Benzol/THF 5:1.

Trotz Erhitzen auf 60 °C für 16 h konnte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie kein Umsatz festgestellt werden.

Die Reaktion wurde sowohl in reinem Toluol bei 110 °C, als auch in reinem THF bei 60 °C wiederholt. Dennoch konnte keine Reaktion beobachtet werden.

5.5.3 Versuch der Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{C-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{CH}_2\text{SiMe}_3]_2$



450 mg $\text{H}_3\text{C-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (1.77 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Et_2O gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 0.71 mL $n\text{BuLi}$ (2.55 M in Hexan, 1.81 mmol, 1.02 eq) versetzt. Es wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde erneut auf 0 °C gekühlt und langsam eine Lösung von 800 mg $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (1.82 mmol, 1.03 eq) in 4 mL Et_2O hinzugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt und für 48 h gerührt. Es wurde komplett eingengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde ein Gemisch aus $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$, $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}]_2$ und einer Spezies mit der vermuteten Formel $\text{Li}_n[\text{Zr}\{\text{C-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_n$ festgestellt. Eine Trennung der Verbindungen gelang nicht.

Eine sehr geringe Menge an Einkristallen von $[\text{Zr}\{\text{C-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{CH}_2\text{SiMe}_3]_2$ konnten bei Raumtemperatur aus einer Lösung in Hexan erhalten werden.

^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.8$ (80%, $[\text{Li}_n[\text{Zr}\{\text{C-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_n$), 67.5 (20%, $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}]_2$) ppm.

$\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 36 H, CH_2SiMe_3), 1.15 (s, 8 H, CH_2SiMe_3) ppm.

$[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}]_2$ (16)

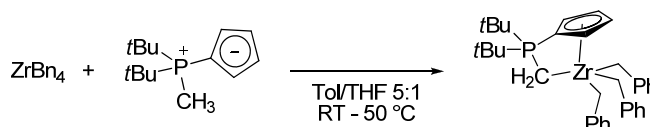
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.38$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 2 H, PCH_2), 2.24 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4), 2.26 (d, $^4J_{\text{HP}} = 0.7$ Hz, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 2.38 (d, $^3J_{\text{HP}} = 6.3$ Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$) ppm.

$\text{Li}_n[\text{Zr}\{\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_n$

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.30$ (s, 18 H, SiMe_3), 1.80 (d, $^4J_{\text{HP}} = 0.6$ Hz, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 1.97 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4), 2.47 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.6$ Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$) ppm (Resonanzen für CH_2SiMe_3 wurden nicht beobachtet).

5.6 Synthese von CpPC-Benzyl-Komplexen des Zirkoniums

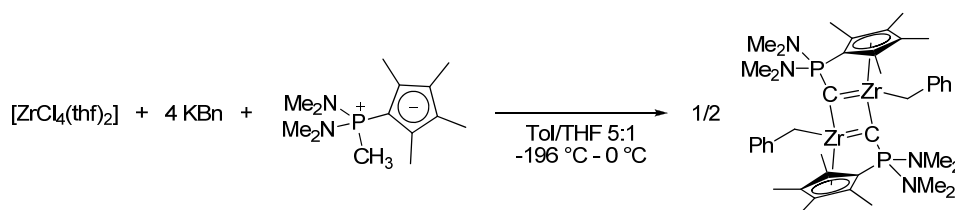
5.6.1 Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Bn}_3]$ (29)



240 mg ZrBn_4 (0.53 mmol, 1.18 eq) und 100 mg $\text{H}_3\text{C-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (0.45 mmol, 1.00 eq) wurden bei Raumtemperatur in 5 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Toluol und THF im Verhältnis 5:1 gelöst und 16 h gerührt. Daraufhin wurde für 5 h auf 50 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 3 mL Toluol aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei -30 °C gelagert. Der auskristallisierte gelbe Feststoff wurde abfiltriert mit kaltem Toluol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer Lösung in Toluol bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 125 mg (0.21 mmol, 48%). $^1\text{H-NMR}$ (400.0 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.05$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 7.4$ Hz, 2 H, PCH_2), 0.62 (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.4$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.00 (s, 6 H, PhCH_2), 5.27 (dd, $^4J_{\text{HP}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 2 H, 3,4- C_5H_4), 6.13 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 3.0$, $^3J_{\text{HH}} = 5.5$ Hz, 2 H, 2,5- C_5H_4), 6.90-6.94 (m, 3 H, $p\text{-Ph}$), 7.22-7.29 (m, 12 H, $o\text{-}/m\text{-Ph}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.3$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.8$ Hz, PCH_2), 27.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 70.9 (s, CH_2Ph), 86.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 83.5$ Hz, 1- C_5H_4), 111.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, 2,5- C_5H_4), 120.5 (s, $p\text{-Ph}$), 120.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, 3,4- C_5H_4), 126.5 (s, $o\text{-Ph}$), 128.4 (s, $m\text{-Ph}$), 152.1 (s, $ipso\text{-Ph}$) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 45.9$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{PZr}$, 587.93 g/mol; ber.(gef.): C, 71.50 (71.39); H, 7.71 (7.82).

5.6.2 Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Bn}]_2$ (30)

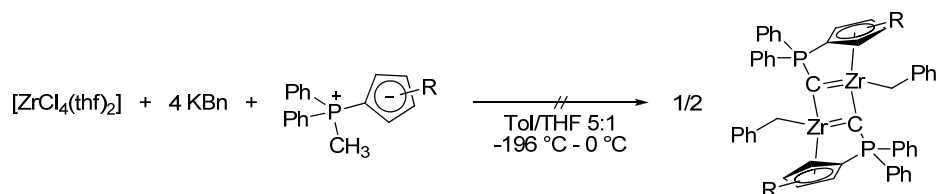
Unter Lichtausschluss wurden 400 mg $[\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2]$ (1.06 mmol, 1.08 eq), 560 mg KBn (4.30 mmol, 4.37 eq) und 250 mg $\text{H}_3\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.98 mmol, 1.00 eq) gemeinsam eingewogen. Die Mischung wurde in flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und es wurden 20 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Toluol und THF im Verhältnis 5:1 aufkondensiert. Es wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und bei dieser Temperatur für 5 h gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion über 15 h auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Es wurde zentrifugiert und die rote Lösung von unlöslichen Bestandteilen abdekantiert. Das Zentrifugat wurde auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und für 4 d bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Der ausgefallene rote Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Der erhaltene gelbe Feststoff ist licht- und temperaturempfindlich, so dass stets Verunreinigungen durch den freien Liganden vorhanden waren.

Einkristalle konnten aus einer Lösung in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Ausbeute: 80 mg (0.09 mmol, 19%). $^1\text{H-NMR}$ (400.0 MHz, THF-d_8 , 300 K): δ = 1.17 (s, 3 H, 2,5- C_5Me_4), 1.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.1\text{ Hz}$, 1 H, PhCH_aH_b), 1.72 (s, 3 H, 3-/4- C_5Me_4 (überlagert vom Lösungsmittelsignal)), 2.16 (s, 3 H, 3-/4- C_5Me_4), 2.31 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.0\text{ Hz}$, 3 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 2.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.1\text{ Hz}$, 1 H, PhCH_aH_b), 2.55 (d, $^3J_{\text{HP}} = 9.0\text{ Hz}$, 3 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 2.71 (s, 3 H, 2-/5- C_5Me_4), 3.09 (bs, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 6.50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, 1 H, *p*-Ph), 6.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$, 2 H, *o*-Ph), 6.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 2 H, *m*-Ph) ppm. **Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$** (500.1 MHz, THF-d_8 , 243 K): δ = 1.05 (s, 3 H, 2-/5- C_5Me_4), 1.33 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.9\text{ Hz}$, 1 H, PhCH_aH_b), 1.77 (s, 3 H, 3-/4- C_5Me_4), 2.18 (s, 3 H, 3-/4- C_5Me_4), 2.29 (d, $^3J_{\text{HP}} = 9.9\text{ Hz}$, 3 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 2.54 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.9\text{ Hz}$, 3 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ (überlagert die Resonanz eines diastereotopen PhCH_aH_b Protons)), 2.60 (d, $^3J_{\text{HP}} = 11.3\text{ Hz}$, 3 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 2.72 (s, 3 H, 2,5- C_5Me_4), 3.15 (d, $^3J_{\text{HP}} = 11.2\text{ Hz}$, 3 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 6.50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$, 1 H, *p*-Ph), 6.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6\text{ Hz}$, 2 H, *o*-Ph), 6.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, 2 H, *m*-Ph) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, THF-d_8 , 300 K): δ = 10.6 (d, $^{3/4}J_{\text{CP}} = 1.32\text{ Hz}$, C_5Me_4), 10.9 (s, C_5Me_4), 11.6 (s, C_5Me_4), 16.0 (s, C_5Me_4), 35.2 (bs, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 38.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9\text{ Hz}$, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 59.1 (s, CH_2Ph), 80.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 130.4\text{ Hz}$, 1- C_5Me_4), 119.6 (s, *p*-Ph), 123.3 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.9\text{ Hz}$, C_5Me_4), 123.8 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 14.3\text{ Hz}$, C_5Me_4), 124.9 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.6\text{ Hz}$, C_5Me_4), 125.1 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 13.0\text{ Hz}$, C_5Me_4), 126.6 (s, *m*-Ph), 128.1 (s, *o*-Ph), 152.9 (s, *ipso*-Ph) ppm. (Es wurden lediglich zwei Signale für die NMe_2 Gruppen detektiert. Zwei weitere Signale, die im Protonenspektrum als breiter Hügel vorhanden sind, sind aufgrund von Koaleszenz bei Raumtemperatur stark verbreitert und erscheinen als breite Resonanz im Bereich von 34 bis 39 ppm. Es konnte keine Resonanz für das verbrückende Kohlenstoffatom PCZr_2 lokalisiert werden.) $^{31}\text{P-NMR}$

(101.3 MHz, THF- d_8 , 300 K): $\delta = 17.9$ ppm. **Elementaranalyse:** $C_{42}H_{62}N_4P_2Zr_2$, 867.36 g/mol; ber.(gef.): C, 58.16 (57.80); H, 7.20 (7.14); N, 6.46 (6.47).

5.6.3 Versuch der Darstellung von $[Zr\{C-PPh_2-C_5Me_4\}Bn]_2$ und $[Zr(C-PPh_2-Cp^{TM})Bn]_2$



Die Durchführung erfolgte wie für $[Zr(C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4)Bn]_2$ beschrieben. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden unselektive Reaktionen beobachtet.

$[Zr(C-PPh_2-Cp^{TM})Bn]_2$ (30)

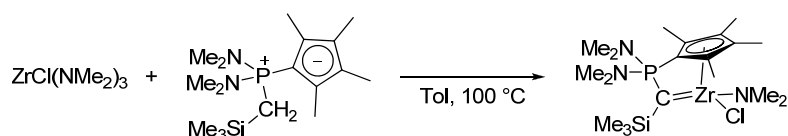
^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF): $\delta = -31.9, -20.3, -20.0, -19.5, 3.9$ ppm.

$[Zr(C-PPh_2-C_5Me_4)Bn]_2$ (31)

^{31}P -NMR (101.3 MHz, THF): $\delta = -24.2, -22.9, -7.32, 0.5, 10.43$ ppm.

5.7 Synthese von CpPC-Amido-Komplexen des Zirkoniums

5.7.1 Darstellung von $[Zr\{CSiMe_3-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}(NMe_2)Cl]$ (33)

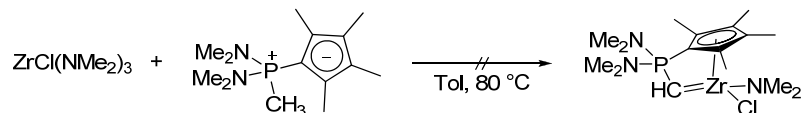


0.28 g $ZrCl(NMe_2)_3$ (1.08 mmol, 1.00 eq) und 0.38 g $Me_3SiCH_2-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$ (1.16 mmol, 1.08 eq) wurden in 15 mL Toluol gelöst und für 24 h bei 100 °C gerührt. Es wurde über Celite[®] filtriert und auf ein Drittel des Volumens eingeeengt. Durch Zugabe von 10 mL Pentan wurde ein leicht gelber Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Für die Reaktion ist die Reinheit des eingesetzten $ZrCl(NMe_2)_3$ entscheidend, da nur sauberes $ZrCl(NMe_2)_3$ eine genügend hohe Reaktivität aufweist, um vollständig abzureagieren.

Ausbeute: 0.40 g (0.81 mmol, 75%). 1H -NMR (500.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.53$ (s, 9 H, $SiMe_3$), 1.70 (s, 3 H, 3-/4- C_5Me_4), 1.74 (d, $^4J_{HP} = 0.8$ Hz, 3 H, 2-/5- C_5Me_4), 1.86 (d, $^4J_{HP} = 0.8$ Hz, 3 H, 2-/5- C_5Me_4), 2.05 (s, 3 H, 3-/4- C_5Me_4), 2.37 (d, $^3J_{HP} = 9.9$ Hz, 6 H, $P(NMe_2)_2$), 2.43 (d, $^3J_{HP} = 10.0$ Hz, 6 H, $P(NMe_2)_2$), 2.85 (s, 6 H, $ZrNMe_2$) ppm. ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.3$ (d, $^3J_{CP} = 6.3$ Hz, $SiMe_3$), 10.4 (d, $^{3/4}J_{CP} = 1.3$ Hz, C_5Me_4), 11.4 (d, $^{3/4}J_{CP} = 1.3$ Hz, C_5Me_4), 11.5 (s, C_5Me_4), 12.0 (d, $^{3/4}J_{CP} = 0.9$ Hz, C_5Me_4), 35.8 (d, $^2J_{CP} = 5.6$ Hz, $P(NMe_2)_2$), 36.8 (d, $^2J_{CP} = 5.0$ Hz, $P(NMe_2)_2$), 42.8 (s, $ZrNMe_2$), 87.3 (d, $^1J_{CP} = 140.4$ Hz, 1- C_5Me_4), 122.4 (d, $^{2/3}J_{CP} = 12.5$ Hz, C_5Me_4), 122.9 (d, $^{2/3}J_{CP} = 14.7$ Hz, C_5Me_4), 123.8 (d, $^{2/3}J_{CP} = 12.6$ Hz, C_5Me_4), 126.5 (d, $^{2/3}J_{CP} = 15.2$ Hz, C_5Me_4), 127.5

(PCSiMe₃, zum Teil vom Signal des Lösungsmittels überdeckt, durch 2D-NMR-Spektroskopie lokalisiert) ppm. ³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 28.4 ppm. **Elementaranalyse:** C₁₉H₃₉ClN₃PSiZr, 495.27 g/mol; ber.(gef.): C, 46.08 (45.57); H, 7.94 (8.05); N, 8.48 (8.48).

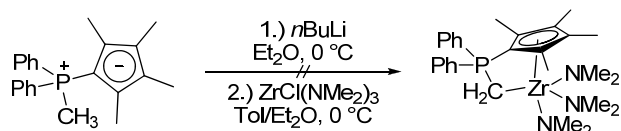
5.7.2 Versuch der Darstellung von [Zr{CH-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}(NMe₂)Cl]



120 mg ZrCl(NMe₂)₃ (0.46 mmol, 1.00 eq) und 110 mg H₃C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (0.43 mmol, 0.93 eq) wurden in 8 mL Toluol gelöst für 16 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆H₆): 51.6 ppm (H₃C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (2)).

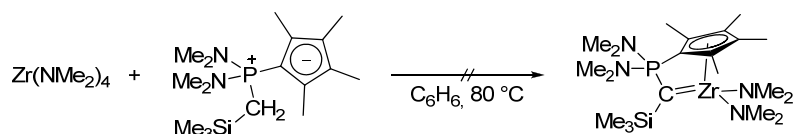
5.7.3 Versuch der Darstellung von [Zr{CH₂-PPh₂-C₅Me₄}(NMe₂)₃]



100 mg H₃C-PPh₂-C₅Me₄ (0.39 mmol, 1.02 eq) wurden in 4 mL Et₂O gelöst und bei 0 °C mit 0.16 ml *n*BuLi (2.55 M in Hexan, 0.41 mmol, 1.06 eq) versetzt. Es wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die farblose Suspension zu eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 100 mg ZrCl(NMe₂)₃ (0.39 mmol, 1.00 eq) in 10 mL Toluol getropft. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Die Reaktion wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht.

³¹P-NMR (101.3 MHz, Tol/Et₂O): -10.4, -7.5, 4.0, 17.2, 19.0, 22.6, 28.5 ppm.

5.7.4 Versuch der Darstellung von [Zr{CSiMe₃-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}(NMe₂)₂]

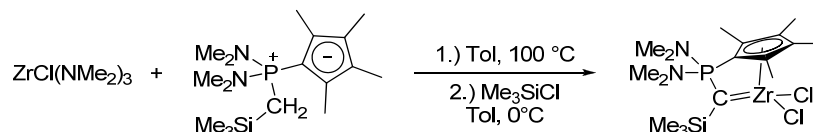


100 mg Zr(NMe₂)₄ (0.37 mmol, 1.00 eq) und 120 mg Me₃SiCH₂-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (0.37 mmol, 0.98 eq) wurden in 8 mL Benzol gelöst für 16 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktion wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Umsatz beobachtet werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆H₆): 52.7 ppm (Me₃SiCH₂-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (7)).

5.8 Synthese von CpPC-Chloro-Komplexen des Zirkoniums

5.8.1 Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{CSiMe}_3\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_2]$ (34)



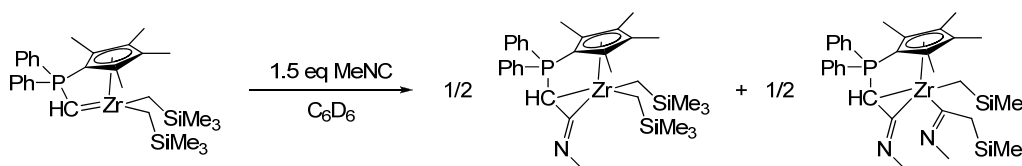
280 mg $\text{ZrCl}(\text{NMe}_2)_3$ (1.08 mmol, 1.00 eq) und 380 mg $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (1.16 mmol, 1.08 eq) wurden in 15 mL Toluol gelöst und für 24 h bei 100 °C gerührt. Es wurde auf 0 °C gekühlt und langsam mit 0.16 mL Me_3SiCl (1.26 mmol, 1.17 eq) versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde über Celite® filtriert und auf ein Drittel des Volumens eingeeengt. Durch Zugabe von 10 mL Pentan wurde ein leicht gelber Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer Lösung in Toluol durch Überschichten mit Pentan erhalten werden.

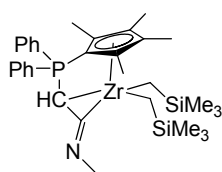
Ausbeute: 410 mg (0.84 mmol, 78%). **$^1\text{H-NMR}$** (400.0 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): δ = 0.45 (s, 9 H, SiMe_3), 1.72 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 0.5 Hz, 6 H, 2,5- C_5Me_4), 1.91 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4), 2.34 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 10.2 Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): δ = 3.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.2 Hz, SiMe_3), 11.4 (s, 3,4- C_5Me_4), 12.5 (s, 2,5- C_5Me_4), 36.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 5.5 Hz, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 85.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 140.1 Hz, 1- C_5Me_4), 127.4 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}}$ = 12.5 Hz, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 127.7 (2,5-/3,4- C_5Me_4 , zum Teil vom Signal des Lösungsmittels überdeckt, durch 2D-NMR-Spektroskopie lokalisiert), 147.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 74.7 Hz, PCSiMe_3) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): δ = 28.1 ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PSiZr}$, 486.65 g/mol; ber.(gef.): C, 41.96 (43.03); H, 6.83 (7.18); N, 5.76 (6.20).

5.9 Reaktivitätsuntersuchungen an CpPC-Zr-Alkylkomplexen

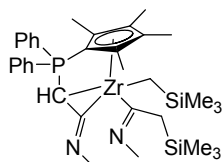
5.9.1 Umsetzung von $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit MeNC



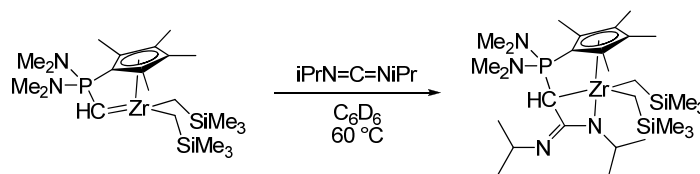
Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden 23 mg $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (39.4 μmol , 1.00 eq) in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 2.4 μL MeNC (59.1 μmol , 1.5 eq) versetzt. Es trat sofort eine Braunfärbung der gelben Lösung ein. Die Lösung wurde durch NMR-Spektroskopie untersucht und ein 1:1 Gemisch der Reaktionsprodukte identifiziert.

[Zr{C(NMe)CH-PPh₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂] (35)

¹H-NMR (400.0 MHz, C₆D₆): δ = -0.63 (d, $^2J_{HH} = 11.6$ Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), -0.04 (d, $^2J_{HH} = 11.6$ Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), 0.32 (s, 18 H, CH₂SiMe₃), 1.31 (s, 6 H, 2,5-C₅Me₄), 2.05 (s, 6 H, 3,4-C₅Me₄), 3.70 (s, 3 H, PCHCNMe), 4.69 (d, $^2J_{HP} = 51.1$ Hz, 1 H, PCH), 6.94-7.10 (m, 6 H, m,p-Ph (überlagert durch Signale der zweiten Spezies), 7.57-7.63 (m, 4 H, o-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 3.8 (s, CH₂SiMe₃), 11.5 (s, 3,4-C₅Me₄), 13.7 (s, 2,5-C₅Me₄), 39.0 (s, PCHCNMe), 43.3 (s, CH_aH_bSiMe₃), 52.5 (d, $^1J_{CP} = 147.0$ Hz, PCH), 96.9 (d, $^1J_{CP} = 115.0$ Hz, 1-C₅Me₄), 121.1 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.8$ Hz, 2,5 / 3,4-C₅Me₄), 121.2 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.6$ Hz, 2,5 / 3,4-C₅Me₄), 128.9 (d, $^3J_{CP} = 11.2$ Hz, m-Ph), 131.4 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, p-Ph), 132.0 (d, $^2J_{CP} = 9.5$ Hz, o-Ph), 132.9 (d, $^1J_{CP} = 76.8$ Hz, ipso-Ph), 221.3 (d, $^2J_{CP} = 45.6$ Hz, PCHCNMe) ppm. **³¹P-NMR** (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 31.4 ppm.

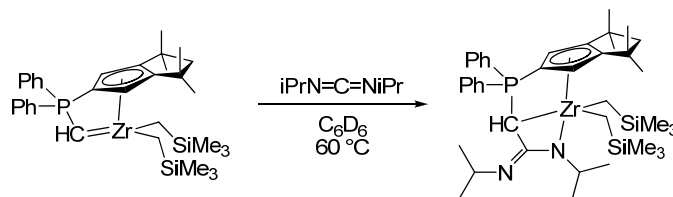
[Zr{C(NMe)CH-PPh₂-C₅Me₄}(C(NMe)CH₂SiMe₃)(CH₂SiMe₃)] (36)

¹H-NMR (400.0 MHz, C₆D₆): δ = -0.72 (d, $^2J_{HH} = 11.6$ Hz, 1 H, ZrCH_aH_bSiMe₃ / ZrCH_aH_bSiMe₃), -0.09 (d, $^2J_{HH} = 11.2$ Hz, 1 H, ZrCH_aH_bSiMe₃ / ZrCH_aH_bSiMe₃), 0.06 (s, 9 H, CH₂SiMe₃), 0.48 (s, 9 H, ZrCH₂SiMe₃), 1.48 (s, 3 H, 3-C₅Me₄), 1.56 (s, 3 H, 2-C₅Me₄), 1.58 (s, 3 H, 5-C₅Me₄), 1.96 (s, 3 H, 4-C₅Me₄), 2.33-2.40 (m, 2 H, CH₂SiMe₃), 3.17 (s, 3 H, CNMe), 3.28 (s, 3 H, PCHCNMe), 4.63 (d, $^2J_{HP} = 47.6$ Hz, 1 H, PCH), 6.94-7.10 (m, 6 H, m,p-Ph (überlagert durch Signale der ersten Spezies), 7.69-7.74 (m, 2 H, o-Ph), 7.84-7.89 (m, 2 H, o-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -4.3 (ZrC(NMe)CH₂SiMe₃, durch Kreuzsignal im 2D-NMR lokalisiert; im ¹³C-NMR-Spektrum nicht detektierbar), -0.6 (s, CH₂SiMe₃), 4.3 (s, ZrCH₂SiMe₃), 10.6 (s, 5-C₅Me₄), 11.6 (s, 4-C₅Me₄), 13.0 (s, 2-C₅Me₄), 14.3 (s, 3-C₅Me₄), 22.4 (s, ZrCH₂SiMe₃), 29.0 (s, CH₂SiMe₃), 34.2 (s, CNMe), 37.5 (s, PCHCNMe), 50.8 (d, $^1J_{CP} = 150.3$ Hz, PCH), 99.7 (d, $^1J_{CP} = 117.5$ Hz, 1-C₅Me₄), 117.9 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.9$ Hz, 2/3/4/5-C₅Me₄), 118.1 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.3$ Hz, 2/3/4/5-C₅Me₄), 119.0 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.8$ Hz, 2/3/4/5-C₅Me₄), 121.0 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.6$ Hz, 2/3/4/5-C₅Me₄), 128.7 (d, $^3J_{CP} = 11.0$ Hz, m-Ph), 128.9 (d, $^3J_{CP} = 10.9$ Hz, m-Ph), 131.1 (d, $^4J_{CP} = 2.6$ Hz, p-Ph), 131.2 (d, $^4J_{CP} = 2.7$ Hz, p-Ph), 132.2 (d, $^2J_{CP} = 9.1$ Hz, o-Ph), 132.7 (d, $^2J_{CP} = 9.6$ Hz, o-Ph), 133.4 (d, $^1J_{CP} = 75.4$ Hz, ipso-Ph), 134.3 (d, $^1J_{CP} = 74.6$ Hz, ipso-Ph), 221.0 (d, $^2J_{CP} = 46.1$ Hz, PCHCNMe) ppm. **³¹P-NMR** (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 28.6 ppm.

5.9.2 Umsetzung von $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit $(i\text{PrN})_2\text{C}$ 

Die Reaktion erfolgte als NMR-Versuch. Dazu wurden 25 mg $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (48.3 μmol , 1.00 eq) im NMR-Rohr eingewogen, in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 8.5 μL Diisopropylcarbodiimid (54.3 μmol , 1.12 eq) versetzt. Es wurde für 1 h auf 60 °C erhitzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.0 MHz, C_6D_6): δ = -0.30 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.40 (s, 18 H, SiMe_3), 0.70 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 1.40 (d, $^2J_{\text{HP}} = 4.0$ Hz, 1 H, PCH), 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 6 H, NCHMe_2), 1.78 (d, 6 H, NCHMe_2 , überlagert vom Signal zwei C_5Me_4 -Gruppen, keine Kopplungskonstante bestimmbar), 1.80 (s, 6 H, 2,5- C_5Me_4 , überlagert vom Signal einer Isopropylgruppe), 2.05 (s, 6 H, 3,4- C_5Me_4), 2.25 (bd, $^3J_{\text{HP}} = 10.7$ Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 3.78 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1 H, NCHMe_2), 3.97 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1 H, NCHMe_2) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 4.2 (s, SiMe_3), 12.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 108.2$ Hz, PCH), 12.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, 3,4- C_5Me_4), 13.3 (s, 2,5- C_5Me_4), 22.6 (s, NCHMe_2), 26.4 (s, NCHMe_2), 36.7 (bs, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 49.4 (s, NCHMe_2), 51.3 (s, CH_2SiMe_3), 52.4 (s, NCHMe_2), 87.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 152.4$ Hz, 1- C_5Me_4), 121.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, 2,5- C_5Me_4), 128.0 - 129.0 (3,4- C_5Me_4 , vom Lösungsmittelsignal verdeckt, durch 2D-NMR-Spektroskopie lokalisiert), 151.9 (s, $\text{C}(\text{NiPr})\text{NiPr}$) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (161.9 MHz, C_6D_6): δ = 46.5 ppm.

5.9.3 Umsetzung von $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit $(i\text{PrN})_2\text{C}$ 

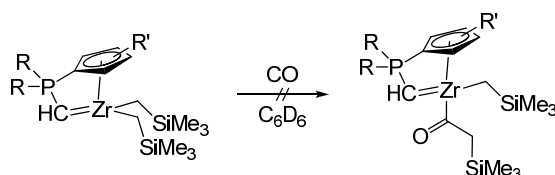
Die Reaktion erfolgte als NMR-Versuch. Dazu wurden 30 mg $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (57.9 μmol , 1.00 eq) in 0.6 mL C_6D_6 gelöst und bei Raumtemperatur mit einem Überschuss Diisopropylcarbodiimid (0.05 mL, 0.32 mmol, 5.51 eq) versetzt. Es wurde für 45 min auf 80 °C erhitzt. Das Lösungsmittel und unumgesetztes Diimid wurden im Feinvakuum bei 70 °C entfernt und der Rückstand in 0.5 mL Toluol- d_8 aufgenommen. Die Analyse der Reaktion erfolgte mittels NMR-Spektroskopie.

Durch langsames Eindampfen einer Lösung in Toluol- d_8 wurden Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{Tol-}d_8$): δ = 0.00 - 0.40 (bs, 18 H, SiMe_3), 0.65 - 0.85 (bs, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 1.10 - 1.30 (bs, 5 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / NCHMe_2), 1.33 (bs, 9 H, CMe_2),

1.49 (bs, 6 H, CMe_2), 1.61 (d, bs, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 6 H, NCHMe_2), 1.90 - 1.94 (m, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b / \text{CH}_a\text{H}_b$), 1.94 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz, 1 H, PCH), 2.51 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b / \text{CH}_a\text{H}_b$), 4.13 - 4.19 (m, 1 H, NCHMe_2), 4.24 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1 H, NCHMe_2), 7.94 (bs, 4 H, *o*-Ph) ppm (Aufgrund von Koaleszenz werden die Signale der Methylengruppen der Alkylreste, einer Methylgruppe eines Isopropylfragments und einiger aromatischer Protonen nicht aufgelöst bzw. nicht detektiert). **Tieftemperatur- ^1H -NMR** (500.1 MHz, C_6D_6 , 243 K): $\delta = 0.03$ (s, 9 H, SiMe_3), 0.15 (d, $^2J_{\text{HH}} = 9.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3 / \text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.47 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3 / \text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.51 (s, 9 H, SiMe_3), 0.64 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3 / \text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H, NCHMe_2), 1.09 (d, $^2J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3 / \text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 1.25 (s, 3 H, CMe_2), 1.43 (s, 3 H, CMe_2), 1.44 (s, 3 H, CMe_2), 1.54 (s, 3 H, CMe_2), 1.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3 H, NCHMe_2), 1.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 3 H, NCHMe_2), 1.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 3 H, NCHMe_2), 1.86 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b / \text{CH}_a\text{H}_b$), 1.98 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz, 1 H, PCH), 2.48 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.0$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b / \text{CH}_a\text{H}_b$), 4.24 - 4.29 (m, 1 H, NCHMe_2), 4.34 - 4.39 (m, 1 H, NCHMe_2), 5.62 (s, 1 H, C_5H_2), 6.47 (s, 1 H, C_5H_2), 6.85 - 6.95 (m, 6 H, *m,p*-Ph), 7.78 - 7.82 (m, 2 H, *o*-Ph), 8.05 - 8.09 (m, 2 H, *o*-Ph) ppm. **^{13}C -NMR** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.9$ (s, SiMe_3), 12.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 108.2$ Hz, PCH), 23.8 (s, NCHMe_2), 26.3 (s, NCHMe_2), 32.6 (bs, CMe_2), 40.4 (bs, CMe_2), 49.6 (s, NCHMe_2), 49.8 (s, NCHMe_2), 60.3 (s, CH_aH_b), 85.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 95.5$ Hz, 1-Cp), 103.7 (bs, 2,5- C_5H_2), 131.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, *o*-Ph), 132.6 (br, Ph), 149.6 (bs, 3,4- C_5H_2), 151.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, $\text{C}(\text{NiPr})\text{NiPr}$) ppm (Aufgrund Koaleszenz werden die Signale der Methylengruppen der Alkylreste und einige aromatische Signale nicht beobachtet). **^{31}P -NMR** (202.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.7$ ppm.

5.9.4 Umsetzung von $[\text{Zr}\{\text{CH-PR}_2\text{-Cp}^{\text{R}'}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit CO



Die Reaktionen wurden im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden etwa 25 mg des Alkylkomplex $[\text{Zr}\{\text{CH-PR}_2\text{-Cp}^{\text{R}'}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und für 3 min CO, welches über eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und je einer Säule mit P_4O_{10} und CaCl_2 getrocknet wurde, durch eine Nadel in die Lösung geleitet. Es trat eine Braunfärbung der gelben Lösungen ein. Die Lösungen wurden durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurden jeweils sehr unselektive Reaktionen beobachtet.

Reaktion von $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (25) mit CO

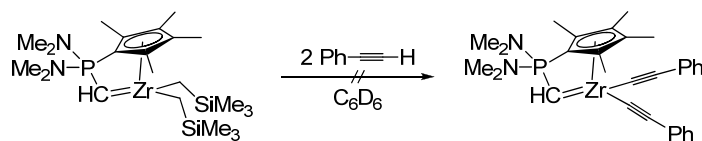
^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.2, 42.6, 43.8, 45.4, 45.6, 45.8, 48.6, 49.8, 55.6, 65.5$ ppm.

Reaktion von $[\text{Zr}\{\text{CH-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (26) mit CO

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -17.8, -5.5, -2.7, 1.8, 1.9, 2.4, 3.0, 6.0, 10.7$ ppm.

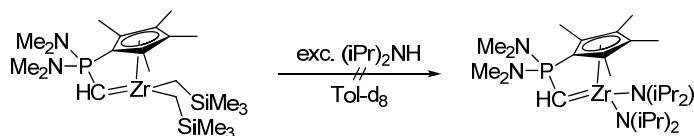
Reaktion von $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (27) mit CO

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -18.2, -2.0, 0.8, 1.0, 2.3, 2.8, 4.9, 12.7, 29.6$ ppm.

5.9.5 Umsetzung von $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit Phenylethin

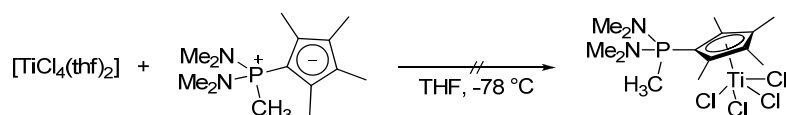
Die Reaktionen wurden im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden 25 mg $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (48.3 μmol , 1.00 eq) in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit 10.8 μL Phenylethin (98.3 μmol , 2.04 eq) versetzt. Es trat eine Braunfärbung der gelben Lösung ein. Die Lösung wurde durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine sehr unselektive Reaktion beobachtet.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.2, 13.0, 15.9, 28.3, 29.6, 34.0, 37.2, 37.7, 39.8, 43.6, 49.2, 49.8, 51.0, 51.9, 52.8, 55.4, 56.0, 56.8, 59.4, 67.4$ ppm.

5.9.6 Umsetzung von $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit Diisopropylamin

30 mg $[\text{Zr}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (57.9 μmol , 1.00 eq) wurden eingewogen, in 0.5 mL Toluol- d_8 gelöst und in ein NMR-Rohr überführt. Es wurden 25.7 μL $(i\text{Pr})_2\text{NH}$ (183.4 μmol , 3.17 eq) hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur durchgemischt und später auf 50 $^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Lösung wurde durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnte kein Umsatz festgestellt werden.

^{31}P -NMR (161.9 MHz, Tol-d_8): $\delta = 31.1$ (25) ppm.

5.10 Synthese von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Titans**5.10.1 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_4]$** 

Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] 200 mg $\text{H}_3\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.79 mmol, 1.00 eq) und 433 mg $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ (1.30 mmol, 1.65 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei -78°C in 10 mL THF gelöst. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der ausgefallene rote Niederschlag abfiltriert. Dieser erwies sich als schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln. Eine Elementaranalyse zeigt große

Abweichungen zu dem gewünschten Reaktionsprodukt. Sie zeigte jedoch Werte, die Hinweise auf die salzartige Verbindung $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]^+[\text{TiCl}_6]^{2-}$ (**39**) geben.

Einkristalle der Verbindung $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]^+[\text{TiCl}_6]^{2-}$ (**39**) konnten aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Cl}_{12}\text{N}_4\text{P}_2\text{Ti}_3$, 1077.74 g/mol; ber.(gef.): C, 31.20 (33.73); H, 5.05 (5.44); N, 5.20 (5.29).

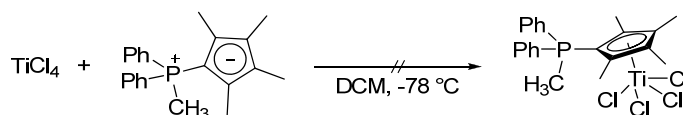
5.10.2 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_4]$



Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] 192 mg $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ (0.53 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Dichlormethan gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit 0.07 mL TiCl_4 (0.64 mmol, 1.20 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der Reaktionsfortschritt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine unselektive Reaktion beobachtet.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, DCM): $\delta = 9.0, 10.3, 10.7, 11.5, 12.6, 14.7$ ppm.

5.10.3 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_4]$



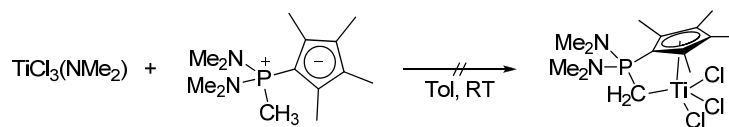
Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] 210 mg $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.66 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit 0.16 mL TiCl_4 (1.46 mmol, 2.21 eq) versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und der ausgefallene orange Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Feinvakuum entfernt und der rote Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Einkristalle der durch teilweise Hydrolyse entstandenen salzartigen Verbindung $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]^+[(\text{Ti}_2\text{Cl}_8)_2\text{O}]^{2-}$ (**40**) konnten aus Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

^1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.09$ (s, 6 H, C_5Me_4), 2.46 (s, 6 H, C_5Me_4), 3.00 (d, $^2J_{\text{HP}} = 13.1$ Hz, 3 H, PCH_3), 7.50-8.02 (m, 10 H, *Ph*) ppm. ^{13}C -NMR (62.9 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 12.3$ (s, C_5Me_4), 17.5 (s, C_5Me_4), 131.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.4$ Hz, *m-Ph*), 133.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, *o-Ph*), 136.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *p-Ph*) ppm (Aufgrund zu geringer Intensität wurden weder die Resonanzen der quartären Kohlenstoffatome der Phenyl- und des C_5Me_4 -Ringes, noch für die Methylgruppe detektiert). ^{31}P -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.6$ (10%), 12.7 (90%) ppm.

5.11 Versuche zur Synthese von CpPC-Komplexen des Titans

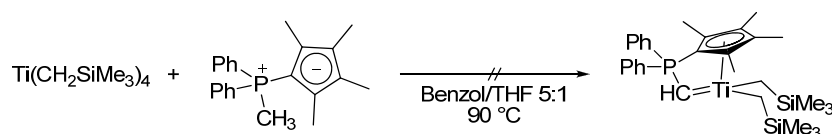
5.11.1 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{CH}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_3]$ durch Amineliminierung



Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] 103 mg $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ (0.52 mmol, 1.10 eq) und 120 mg $\text{H}_3\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.47 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Toluol gelöst und das Fortschreiten der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 16 h bei Raumtemperatur wurde keine Reaktion beobachtet. Daraufhin wurde für 16 h auf 60 °C erhitzt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Toluol): 51.6 ppm (2).

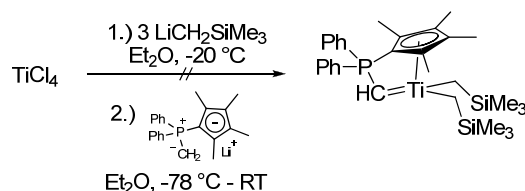
5.11.2 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ durch Alkaneliminierung



Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] 158 mg $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (0.40 mmol, 1.30 eq) und 120 mg $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.31 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL eines Lösungsmittelgemisches aus Benzol und THF im Verhältnis 5:1 gelöst und das Fortschreiten der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach 16 h bei Raumtemperatur wurde keine Reaktion beobachtet. Daraufhin wurde für 4 h auf 90 °C erhitzt. Es konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Benzol/THF 5:1): 2.4 ppm (6).

5.11.3 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ durch Salz- und Alkaneliminierung



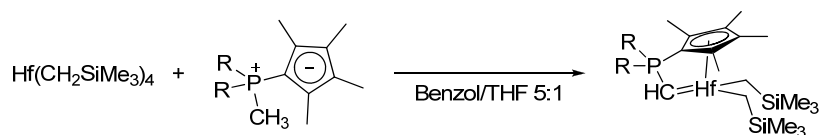
Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] 0.1 mL TiCl_4 (0.91 mmol, 1.11 eq) wurden langsam zu eine auf -20 °C gekühlte Lösung von 260 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (2.77 mmol, 3.38 eq) in 5 mL Et_2O getropft. Es wurde für 16 h bei -20 °C gerührt. 260 mg $\text{H}_3\text{C-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4$ (0.82 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL Et_2O gelöst, auf

-78 °C gekühlt und mit 0.6 mL *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 0.96 mmol, 1.11 eq) versetzt. Nach 2 h wurde die gelbe Lösung langsam zu der auf -78 °C gekühlten Lösung des Ti-Präkursors getropft. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde eine unselektive Reaktion beobachtet.

³¹P-NMR (121.5 MHz, Et₂O): δ = -7.6, -7.4, -6.0, 3.6, 15.9 ppm.

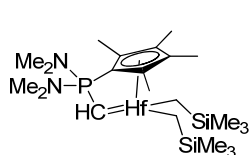
5.12 Synthese von CpPC-Trimethylsilylmethyl-Komplexen des Hafniums

5.12.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [Hf{CH-PR₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂]



Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] Die Synthesen erfolgten analog zu der Methode B, die zuvor zur Darstellung der Zr-Analoga beschrieben wurde. Dazu wurden die Cyclopentadienylidenphosphorane H₃C-PPh₂-C₅Me₄ mit Hf(CH₂SiMe₃)₄ in einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol und THF im Verhältnis 5:1 bei erhöhter Temperatur (R = Ph: 40 °C; R = NMe₂: 65 °C) umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Umkristallisation aus Hexan.

[Hf{CH-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂] (41)

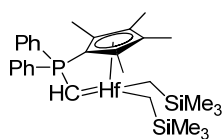


Hf(CH₂SiMe₃)₄ (449 mg, 0.85 mmol, 1.05 eq); H₃C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (206 mg, 0.81 mmol, 1.00 eq); 8 mL Benzol/THF 5:1.

Spuren des Alkylvorläufers und weiterer minimaler Verunreinigungen konnten trotz mehrerer Umkristallisationsversuche nicht aus dem Produkt entfernt werden. Aus diesem Grund wurde das Produktgemisch als oranges hochviskoses Öl isoliert. Es kann keine verlässliche Ausbeute oder Elementaranalyse angegeben werden.

¹H-NMR (400.0 MHz, C₆D₆): δ = -0.76 (d, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), -0.15 (d, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), 0.40 (s, 18 H, SiMe₃), 1.87 (s, 6 H, 2,5-C₅Me₄), 1.93 (s, 6 H, 3,4-C₅Me₄), 2.39 (d, ³J_{HP} = 10.0 Hz, 12 H, P(NMe₂)₂), 4.94 (s, 1 H, PCH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 3.9 (s, SiMe₃), 11.3 (d, ⁴J_{CP} = 1.3 Hz, 3,4-C₅Me₄), 12.0 (s, 2,5-C₅Me₄), 35.9 (d, ²J_{CP} = 4.9 Hz, P(NMe₂)₂), 56.8 (s, CH₂SiMe₃), 83.0 (d, ¹J_{CP} = 148.0 Hz, 1-C₅Me₄), 117.9 (d, ¹J_{CP} = 60.5 Hz, PCH), 122.1 (d, ³J_{CP} = 16.0 Hz, 3,4-C₅Me₄), 125.6 (d, ²J_{CP} = 12.3 Hz, 2,5-C₅Me₄) ppm. ³¹P-NMR (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 29.7 ppm.

[Hf{CH-PPh₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂] (42)

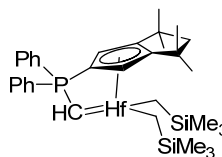


Hf(CH₂SiMe₃)₄ (305 mg, 0.58 mmol, 1.10 eq); H₃C-PPh₂-C₅Me₄ (168 mg, 0.52 mmol, 1.00 eq); 9 mL Benzol/THF 5:1.

Ausbeute: 145 mg (0.22 mmol, 41%).

¹H-NMR (500.2 MHz, CD₂Cl₂): δ = -1.03 (d, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), -0.36 (d, ²J_{HH} = 12.1 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), 0.05 (s, 18 H, SiMe₃), 1.43 (s, 6 H, 2,5-C₅Me₄), 2.06 (s, 6 H, 3,4-C₅Me₄), 4.80 (d, ²J_{HP} = 3.9 Hz, 1 H, PCH), 7.41-7.43 (m, 6 H, *o,p*-Ph), 7.82-7.86 (m, 4 H, *m*-Ph) ppm. ¹³C-NMR (125.8 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.6 (s, SiMe₃), 11.5 (d, ⁴J_{CP} = 0.9 Hz, 3,4-C₅Me₄), 13.6 (d, ³J_{CP} = 0.9 Hz, 2,5-C₅Me₄), 57.8 (s, CH₂SiMe₃), 72.7 (d, ¹J_{CP} = 108.8 Hz, 1-C₅Me₄), 102.1 (d, ¹J_{CP} = 25.9 Hz, PCH), 124.2 (d, ³J_{CP} = 13.6 Hz, 3,4-C₅Me₄), 125.9 (d, ²J_{CP} = 11.2 Hz, 2,5-C₅Me₄), 129.2 (d, ²J_{CP} = 11.4 Hz, *o*-Ph), 130.6 (d, ³J_{CP} = 11.2 Hz, *m*-Ph), 131.0 (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, *p*-Ph), 138.2 (d, ¹J_{CP} = 66.5 Hz, *ipso*-Ph) ppm. ³¹P-NMR (202.3 MHz, CD₂Cl₂): δ = -9.1 ppm.

Versuch der Darstellung von [Hf{CH-PPh₂-CpTM}(CH₂SiMe₃)₂]



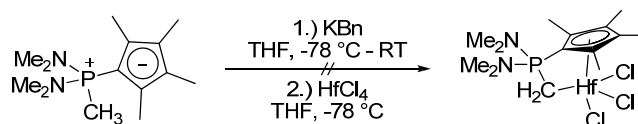
Hf(CH₂SiMe₃)₄ (240 mg, 0.46 mmol, 1.09 eq); H₃C-PPh₂-CpTM (150 mg, 0.42 mmol, 1.00 eq); 6 mL Benzol/THF 5:1.

Die Reaktion wurde wie zuvor beschrieben durchgeführt, jedoch zeigte sich schon bei Raumtemperatur die Bildung mehrerer Reaktionsprodukte. Auch bei erniedrigter Temperatur oder längerer Reaktionszeit konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, Benzol/THF 5:1): δ = -8.9, 3.1, 19.7, 30.3, 30.5 ppm.

5.13 Synthese von CpPC-Chloro-Komplexen des Hafniums

5.13.1 Versuch der Darstellung von [Hf{CH₂-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}Cl₃]

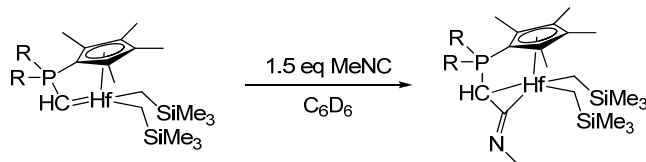


Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] 150 mg H₃C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (0.59 mmol, 1.00 eq) und 85 mg KBn (0.65 mmol, 1.11 eq) wurden zusammen eingewogen und bei -78 °C mit 5 mL THF versetzt. Es wurde über 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene Suspension wurde langsam zu einer auf -78 °C gekühlten Suspension von 210 mg HfCl₄ (0.66 mmol, 1.11 eq) in 5 mL THF getropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine unselektive Reaktion beobachtet. Versuche zur Isolierung einzelner Reaktionsprodukte wurden nicht unternommen.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF): $\delta = -8.9, 3.1, 19.7, 30.3, 30.5$ ppm.

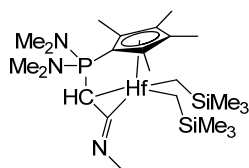
5.14 Reaktivitätsuntersuchungen an CpPC-Hf-Alkylkomplexen

5.14.1 Umsetzung von $[\text{Hf}\{\text{CH-PR}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit MeNC



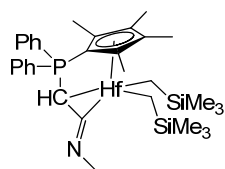
Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] Die Umsetzungen erfolgten im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur. Dazu wurden $[\text{Hf}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (25 mg, 39.4 μmol , 1.00 eq) bzw. $[\text{Hf}\{\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (23 mg, 33.3 μmol , 1.00 eq) in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit MeNC (2.2 μL , 41.3 μmol , 1.00 eq bzw. 1.8 μL , 34.3 μmol , 1.00 eq) versetzt. Es trat sofort eine Braunfärbung der gelben Lösungen ein. Die Lösungen wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

$[\text{Hf}\{\text{C}(\text{NMe})\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (43)

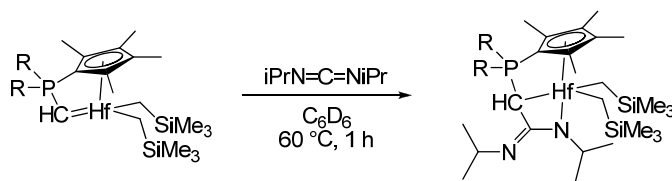


^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.91$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), -0.39 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.34 (s, 18 H, CH_2SiMe_3), 1.78 (s, 6 H, $2,5/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 2.11 (s, 6 H, $2,5/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 2.25 (d, $^3J_{\text{HP}} = 9.3$ Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 3.53 (s, 3 H, PCHCNMe), 4.97 (d, $^2J_{\text{HP}} = 43.7$ Hz, 1 H, PCH) ppm. ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.0$ (s, CH_2SiMe_3), 11.5 (d, $^{3/4}J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, $2,5/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 11.9 (s, $2,5/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 37.5 (d, $^2J_{\text{HP}} = 2.6$ Hz, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 39.1 (s, PCHCNMe), 48.9 (s, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 60.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 194.6$ Hz, PCH), 101.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 157.3$ Hz, $1\text{-C}_5\text{Me}_4$), 119.5 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, $2,5\text{-}/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 120.3 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, $2,5\text{-}/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 227.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 58.2$ Hz, PCHCNMe) ppm. ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 70.1$ ppm.

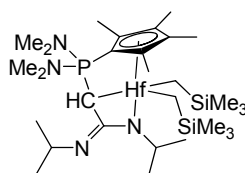
$[\text{Hf}\{\text{C}(\text{NMe})\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (44)



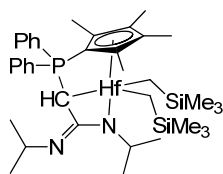
^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.91$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.33 (s, 18 H, CH_2SiMe_3), 0.40 (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.9$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 1.34 (s, 6 H, $2,5/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 2.04 (s, 6 H, $2,5/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 3.69 (s, 3 H, PCHCNMe), 5.24 (d, $^2J_{\text{HP}} = 49.5$ Hz, 1 H, PCH), $6.85\text{-}7.24$ (m, 6 H, $m,p\text{-Ph}$), $7.50\text{-}7.80$ (m, 4 H, $o\text{-Ph}$) ppm. ^{13}C -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.0$ (s, CH_2SiMe_3), 11.4 (s, $2,5\text{-}/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 13.4 (s, $2,5\text{-}/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 39.5 (s, PCHCNMe), 49.6 (s, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 52.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 146.6$ Hz, PCH), 98.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 117.0$ Hz, $1\text{-C}_5\text{Me}_4$), 120.0 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, $2,5\text{-}/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 120.9 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, $2,5\text{-}/3,4\text{-C}_5\text{Me}_4$), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, $m\text{-Ph}$), 131.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, $o\text{-Ph}$), 132.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, $p\text{-Ph}$), 133.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 76.4$ Hz, $ipso\text{-Ph}$), 232.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 48.9$ Hz, PCHCNMe) ppm. ^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.4$ ppm.

5.14.2 Umsetzung von $[\text{Hf}\{\text{CH-PR}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit $(i\text{PrN})_2\text{C}$ 

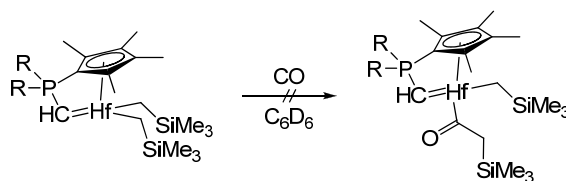
Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] Die Umsetzungen erfolgten wie zuvor beschrieben im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur bei $60\text{ }^\circ\text{C}$. Dazu wurden $[\text{Hf}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (23 mg, $38.0\text{ }\mu\text{mol}$, 1.00 eq) bzw. $[\text{Hf}\{\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (17 mg, $25.3\text{ }\mu\text{mol}$, 1.00 eq) in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und mit Diisopropylcarbodiimid ($6.5\text{ }\mu\text{L}$, $41.8\text{ }\mu\text{mol}$, 1.10 eq bzw. $4.3\text{ }\mu\text{L}$, $28.0\text{ }\mu\text{mol}$, 1.11 eq) versetzt. Nach einer Stunde wurden die Lösungen mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

 $[\text{Hf}\{\text{CH}(\text{C}(\text{NiPr})_2)\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (45)

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.68$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.7\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.20 (d, $^2J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.40 (s, 18 H, SiMe_3), 1.35 (d, $^2J_{\text{HP}} = 3.0\text{ Hz}$, 1 H, PCH), 1.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, 6 H, NCHMe_2), 1.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, 6 H, NCHMe_2), 1.84 (s, 6 H, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 2.07 (s, 6 H, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 2.24 (bd, $^3J_{\text{HP}} = 10.9\text{ Hz}$, 12 H, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 3.78 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.1\text{ Hz}$, 1 H, NCHMe_2), 3.93 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, 1 H, NCHMe_2) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.5$ (s, SiMe_3), 12.3 (d, $^3/4J_{\text{CP}} = 1.5\text{ Hz}$, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 13.1 (s, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 13.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 105.0\text{ Hz}$, PCH), 22.5 (s, NCHMe_2), 26.4 (s, NCHMe_2), 36.7 (bs, $\text{P}(\text{NMe}_2)_2$), 49.2 (s, NCHMe_2), 51.8 (s, NCHMe_2), 54.5 (s, CH_2SiMe_3), 89.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 153.2\text{ Hz}$, 1- C_5Me_4), 120.6 (d, $^2/3J_{\text{CP}} = 13.5\text{ Hz}$, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 127.2 (d, $^2/3J_{\text{CP}} = 12.9\text{ Hz}$, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 150.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.6\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{NiPr})_2$) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (202.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 46.1$ ppm.

 $[\text{Hf}\{\text{CH}(\text{C}(\text{NiPr})_2)\text{-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (46)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.57$ (d, $^2J_{\text{HH}} = 11.6\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.42 (s, 18 H, SiMe_3), 0.61 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 1.50 (s, 6 H, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 1.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, 6 H, NCHMe_2), 1.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, 6 H, NCHMe_2), 2.03 (s, 6 H, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 2.10 (d, $^2J_{\text{HP}} = 4.9\text{ Hz}$, 1 H, PCH), 4.05 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, 1 H, NCHMe_2), 4.30 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$, 1 H, NCHMe_2), $6.80\text{-}7.41$ (m, 6 H, $m,p\text{-Ph}$), $7.76\text{-}8.03$ (m, 4 H, $o\text{-Ph}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.4$ (s, SiMe_3), 12.1 (d, $^3/4J_{\text{CP}} = 1.5\text{ Hz}$, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 15.4 (s, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 22.8 (s, NCHMe_2), 26.4 (s, NCHMe_2), 48.9 (s, CH_2SiMe_3), 49.5 (s, NCHMe_2), 56.0 (s, NCHMe_2), 120.8 (d, $^2/3J_{\text{CP}} = 12.3\text{ Hz}$, 2,5-/3,4- C_5Me_4), 129.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.9\text{ Hz}$, $m\text{-Ph}$), 131.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.9\text{ Hz}$, $o\text{-Ph}$), 132.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6\text{ Hz}$, $p\text{-Ph}$), 132.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.3\text{ Hz}$, $ipso\text{-Ph}$) ppm (Aufgrund schwacher Intensität wurden die Signale der Methingruppe und zweier quartärer Kohlenstoffatome des Cp-Ringes und des Dinitrils nicht detektiert). **$^{31}\text{P-NMR}$** (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.7$ ppm.

5.14.3 Umsetzung von $[\text{Hf}\{\text{CH-PR}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ mit CO

Die Durchführung dieser Synthese wurde erstmals von SCHNECK im eigenen Arbeitskreis beschrieben.^[116] Die Reaktionen wurden wie zuvor beschrieben im NMR-Maßstab in C_6D_6 bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden etwa 25 mg des Alkylkomplex $[\text{Hf}\{\text{CH-PR}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ in 0.5 mL C_6D_6 gelöst und für eine bestimmte Zeit CO durch eine Nadel in die Lösung geleitet (R = NMe_2 : 4.5 min; R = Ph: 4 min). Die Lösungen wurden mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Reaktion von $[\text{Hf}\{\text{CH-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (41) mit CO

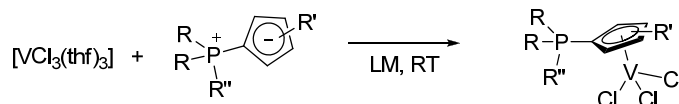
^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 36.0, 37.4, 51.3, 55.5, 68.7$ ppm.

Reaktion von $[\text{Hf}\{\text{CH-PPh}_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (42) mit CO

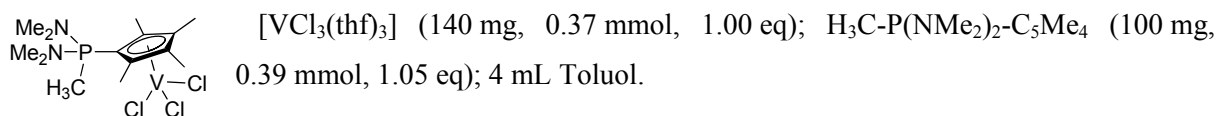
^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.2, -0.8, 2.0, 6.2, 12.9, 19.3$ ppm.

5.15 Synthese von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Vanadiums

5.15.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Vanadiums



$[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ und das entsprechende Cyclopentadienylidenphosphoran $\text{R}''\text{-PR}_2\text{-Cp}^{\text{R}'}$ wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit dem Lösungsmittel versetzt. Nach etwa 4 h wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, zunächst mit dem gewählten Lösungsmittel, danach mit Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

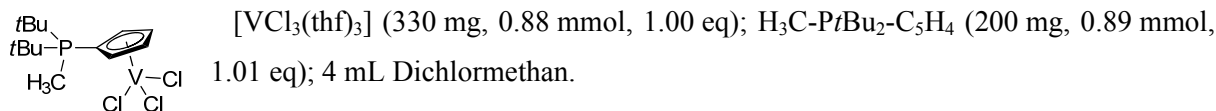
 $[\text{V}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]$ (47)

Roter Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwerlöslich in Et_2O und mäßig löslich in THF. In Dichlormethan sehr gut löslich.

Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch Überschieben mit Et_2O erhalten werden.

Ausbeute: 95 mg (0.30 mmol, 80%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = -21.43 (bs), -8.11 (bs), 2.78 (bs), 6.62 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₁₄H₂₇Cl₃N₂PV, 411.56 g/mol; gef.(ber.): C, 40.85 (40.09); H, 6.61 (6.59); N, 6.81 (6.87).

[V{C₅H₄-PtBu₂-CH₃}Cl₃] (48)

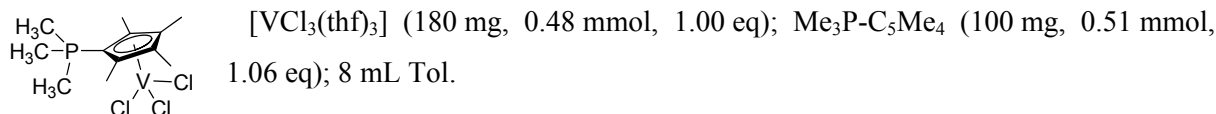


Roter Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern; schwerlöslich in Dichlormethan.

Einkristalle konnten bei Raumtemperatur durch diffusionskontrollierte Reaktion in Dichlormethan erhalten werden.

Ausbeute: 280 mg (0.73 mmol, 83%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = 6.58 (bs), 7.67 (bs), 8.48 (bs), 10.56 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₁₄H₂₅Cl₃PV, 381.62 g/mol; ber.(gef.): C, 44.06 (43.54); H, 6.60 (6.63).

[V{C₅Me₄-P(CH₃)₃}Cl₃] (49)

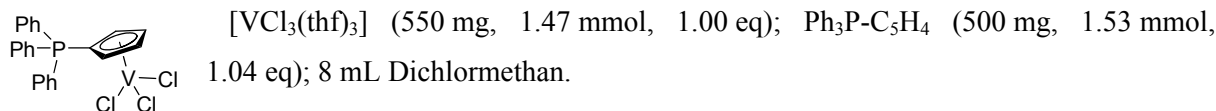


Rotbrauner Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Et₂O, mäßig löslich in THF, sehr gut löslich in Dichlormethan.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 90 mg (0.25 mmol, 53%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = -9.24 (bs), -6.81 (bs), 7.06 (bs), 8.93 (bs), 10.00 (bs), 10.56 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₁₂H₂₁Cl₃PV, 353.57 g/mol; ber.(gef.): C, 40.76 (37.84); H, 5.99 (5.50).

[V{C₅H₄-PPh₃}Cl₃] (50)



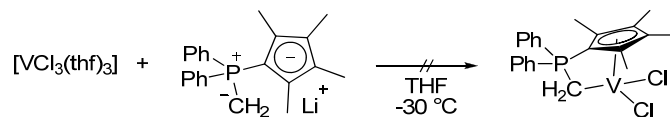
Roter Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern, schwerlöslich in Dichlormethan.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei 4 °C erhalten werden.

Ausbeute: 580 mg (1.20 mmol, 80%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = 7.59 (bs), 8.13 (bs), 100.81 (bs), 104.24 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₃H₁₉Cl₃PV, 483.67 g/mol; ber.(gef.): C, 57.12 (57.23); H, 3.96 (3.95); Cl, 21.99 (21.35).

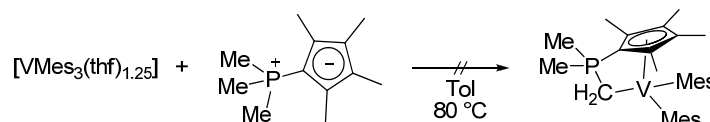
5.16 Synthese von CpPC-Komplexen des Vanadiums

5.16.1 Versuch der Darstellung von $[V\{CH_2-PPh_2-C_5Me_4\}Cl_2]$



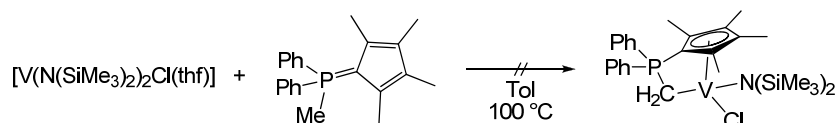
100 mg $H_3C-PPh_2-C_5Me_4$ (0.31 mmol, 1.01 eq) wurden in 10 mL THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 0.28 mL MeLi (1.16 M in Et_2O , 0.32 mmol, 1.05 eq) versetzt. Nach 1.5 h wurde die Lösung des deprotonierten Liganden zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 115 mg $[VCl_3(thf)_3]$ (0.31 mmol, 1.00 eq) in 10 mL THF getropft. Es wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum komplett entfernt und der braune Rückstand ausgiebig im Feinvakuum getrocknet. Es wurde mit 10 mL Dichlormethan extrahiert, über Celite® filtriert, auf die Hälfte eingengt und bei -30 °C gelagert. Eine Analyse der Reaktionslösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte kein Signal. Eine Elementaranalyse der ausgefallenen braunen Pulvers ergab kein interpretierbares Ergebnis.

5.16.2 Versuch der Darstellung von $[V\{CH_2-PPh_2-C_5Me_4\}Mes_2]$



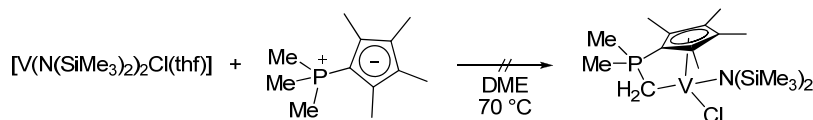
50 mg $Me_3P-C_5Me_4$ (0.26 mmol, 1.00 eq) und 130 mg $[VMes_3(thf)_{1.25}]$ (0.26 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Toluol suspendiert. Es wurde für 16 h auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der vorhandene violette Feststoff abfiltriert. Dieser konnte mittels Elementaranalyse als $[VMes_3(thf)_{1.25}]$ identifiziert werden. Eine Analyse der Reaktionslösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte das Vorhandensein von $Me_3P-C_5Me_4$.

5.16.3 Versuch der Darstellung von $[V\{CH_2-PPh_2-C_5Me_4\}(N(SiMe_3)_2)Cl]$



125 mg $H_3C-PPh_2-C_5Me_4$ (0.39 mmol, 1.00 eq) und 185 mg $[V(N(SiMe_3)_2)_2Cl(thf)]$ (0.39 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL Toluol gelöst. Es wurde für 15 h auf 100 °C erwärmt. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte kein Umsatz festgestellt werden.

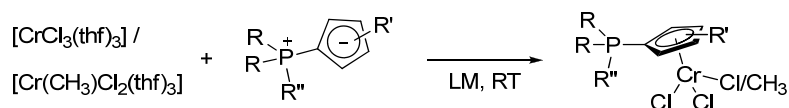
5.16.4 Versuch der Darstellung von $[V\{CH_2-PMe_2-C_5Me_4\}(N(SiMe_3)_2)Cl]$



32 mg $Me_3P-C_5Me_4$ (0.16 mmol, 0.98 eq) und 80 mg $[V(N(SiMe_3)_2)_2Cl(thf)]$ (0.17 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst. Es wurde für 20 h auf 60 °C erwärmt. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte kein Umsatz festgestellt werden.

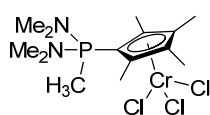
5.17 Synthese von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten des Chroms

5.17.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Chroms



$[CrCl_3(thf)_3]$ bzw. $[CrCl_2CH_3(thf)_3]$ und das entsprechende Cyclopentadienylidenphosphoran $R''-PR_2-CpR'$ wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit dem gewählten Lösungsmittel versetzt. Nach etwa 4 h wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, zunächst mit dem gewählten Lösungsmittel, danach mit Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

$[Cr\{C_5Me_4-P(NMe_2)_2-CH_3\}Cl_3]$ (51)



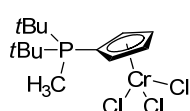
$[CrCl_3(thf)_3]$ (140 mg, 0.37 mmol, 1.00 eq); $H_3C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$ (100 mg, 0.39 mmol, 1.05 eq); 4 mL Toluol.

Blauer Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwerlöslich in Et_2O und mäßig löslich in THF. In Dichlormethan sehr gut löslich.

Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch Überschichten mit Et_2O erhalten werden.

Ausbeute: 140 mg (0.34 mmol, 91%). **1H -NMR** (300.1 MHz, $DCM-d_2$): δ = -107.64 (bs), -26.14 (bs), 2.42 (bs), 7.13 (bd), 10.20 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** $C_{14}H_{27}Cl_3CrN_2P$, 412.71 g/mol; ber.(gef.): C, 40.74 (40.89); H, 6.59 (6.59); N, 6.79 (6.95). **HR-ESI-MS:** m/z = 376.0688; ber. für $[M-Cl]^+$, 376.0689.

[Cr{C₅H₄-PtBu₂-CH₃}Cl₃] (52)

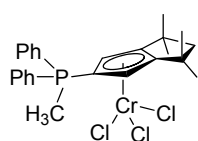


[CrCl₃(thf)₃] (160 mg, 0.43 mmol, 1.00 eq); H₃C-PtBu₂-C₅H₄ (100 mg, 0.45 mmol, 1.04 eq); 5 mL Dichlormethan.

Blauer Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern und Dichlormethan. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte das Produkt lediglich durch Elementaranalyse charakterisiert werden.

Ausbeute: 120 mg (0.31 mmol, 73%). **Elementaranalyse:** C₁₄H₂₅Cl₃CrP, 382.68 g/mol; ber.(gef.): C, 43.94 (43.11); H, 6.58 (6.55).

[Cr{CpTM-PPh₂-CH₃}Cl₃] (53)



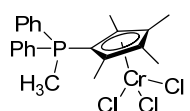
[CrCl₃(thf)₃] (100 mg, 0.27 mmol, 1.00 eq); H₃C-PPh₂-CpTM (100 mg, 0.28 mmol, 1.04 eq); 4 mL Toluol.

Hellblauer Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwerlöslich in Et₂O und THF. In Dichlormethan sehr gut löslich.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch Überschichten mit Et₂O erhalten werden.

Ausbeute: 130 mg (0.25 mmol, 94%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ/ppm = 1.63 (bs), 2.36 (s), 6.93 (bs), 7.20 - 7.26 (m), 9.21 (bs), 14.09 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₅H₂₉Cl₃CrP, 518.83 g/mol; ber.(gef.): C, 57.87 (60.02); H, 5.63 (5.67).

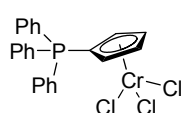
[Cr{C₅Me₄-PPh₂-CH₃}Cl₃] (54)



[CrCl₃(thf)₃] (110 mg, 0.29 mmol, 1.00 eq); H₃C-PPh₂-C₅Me₄ (100 mg, 0.31 mmol, 1.06 eq); 4 mL Toluol.

Blauer Feststoff. Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwerlöslich in Et₂O und THF. In Dichlormethan sehr gut löslich.

Ausbeute: 130 mg (0.27 mmol, 92%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = -106.39 (bs), -26.43 (bs), 7.11 (bm), 8.75 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₂H₂₅Cl₃CrP, 478.76 g/mol; ber.(gef.): C, 55.19 (54.91); H, 5.26 (5.47). **HR-ESI-MS:** m/z = 442.0469; ber. für [M-Cl]⁺, 442.0472.

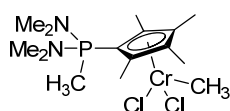
[Cr{C₅H₄-PPh₃}Cl₃] (55)

[CrCl₃(thf)₃] (110 mg, 0.29 mmol, 1.00 eq); Ph₃P-C₅H₄ (100 mg, 0.31 mmol, 1.04 eq); 5 mL Dichlormethan.

Blauer Feststoff; Unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Et₂O, schwerlöslich in Dichlormethan. In koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril und THF erfolgt Zersetzung.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei 4 °C erhalten werden.

Ausbeute: 110 mg (0.23 mmol, 77%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = 10.72 (bm), 12.65 (bs), 13.69 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₃H₁₉Cl₃CrP, 484.73 g/mol; ber.(gef.): C, 56.99 (52.52); H, 3.95 (3.82). **HR-APCI-MS:** m/z = 447.9998; ber. für [M-Cl]⁺, 448.0002.

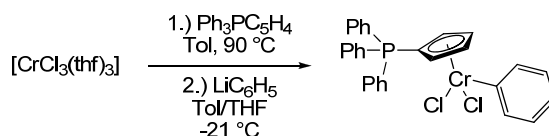
[Cr{C₅Me₄-P(NMe₂)₂-CH₃}{(CH₃)Cl₂}] (56)

[Cr(CH₃)Cl₂(thf)₃] (270 mg, 0.76 mmol, 1.00 eq); H₃C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄ (200 mg, 0.79 mmol, 1.03 eq); 5 mL Toluol.

Rotvioletter Feststoff; Unlöslich in Pentan, schwerlöslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Et₂O, jedoch mäßig löslich in THF. In Dichlormethan sehr gut löslich.

Einkristalle konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch Überschichten mit Et₂O erhalten werden.

Ausbeute: 270 mg (0.69 mmol, 90%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ/ppm = -70.26 (bs), 3.19 (s), 7.20 (s), 12.78 (bs), 23.53 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₁₅H₃₀Cl₂CrN₂P, 392.29 g/mol; ber.(gef.): C, 45.93 (45.29); H, 7.71 (7.56); N, 7.14 (6.77).

5.17.2 Darstellung von [Cr{C₅H₄-PPh₃}(Ph)Cl₂] (57)

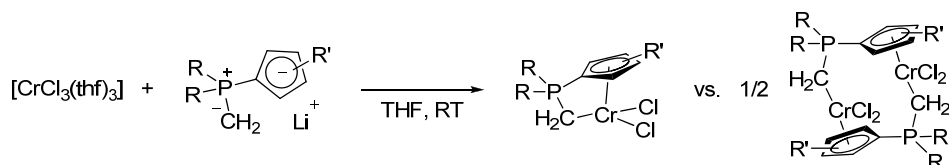
150 mg [CrCl₃(thf)₃] (0.40 mmol, 1.00 eq) und 130 mg Ph₃P-C₅H₄ (0.40 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Toluol suspendiert und für 1 h auf 90 °C erhitzt. Daraufhin wurde die erhaltene blaue Suspension auf -21 °C gekühlt und mit 6 mL THF versetzt. 0.2 mL PhLi (2 M in *n*Bu₂O, 0.40 mmol, 1.00 eq) wurden langsam zugetropft und die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Die violette Lösung wurde im Feinvakuum eingeeengt, mit 12 mL Toluol extrahiert und über Celite[®] filtriert. Es wurde erneut eingeeengt und der violette Rückstand im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan bei 4 °C erhalten werden.

Ausbeute: 90 mg (0.17 mmol, 43%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = 3.04 (bs), 3.46 (s), 7.37 - 7.61 (m), 9.06 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₉H₂₄Cl₂CrP, 526.38 g/mol; ber.(gef.): C, 66.17 (59.26); H, 4.60 (4.51).

5.18 Synthese von CpPC-Komplexen des Chroms

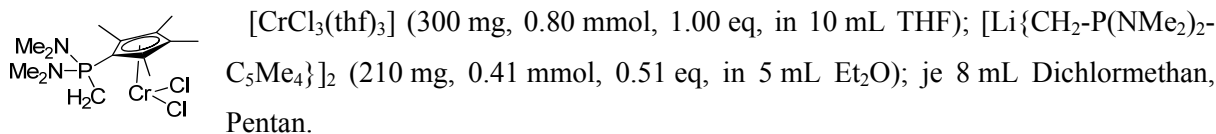
5.18.1 Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung von CpPC-Komplexen des Chroms



[CrCl₃(thf)₃] wurde in THF gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit einer Suspension des entsprechenden Lithiumphosphoniumdiylids in Et₂O versetzt. Nach 4 h wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand getrocknet. Daraufhin wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Celite[®] filtriert. Das Produkt wurde durch Zugabe desselben Volumens an Pentan ausgefällt, abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Es zeigte sich, dass es nicht von Nachteil ist, das Lithiumsalz *in situ* durch Deprotonierung des Phosphorylids mit einem Äquivalent *n*BuLi in Et₂O zu generieren.

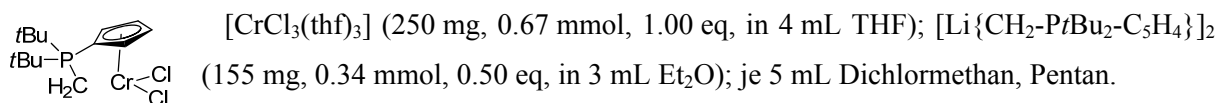
[Cr{CH₂-P(NMe)₂-C₅Me₄}Cl₂]_n (58)



Einkristalle des monomeren Strukturmotivs konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch Übersichten mit Et₂O erhalten werden.

Ausbeute: 230 mg (0.61 mmol, 76%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = -1.21 (bs), 0.08-2.68 (bm), 5.80 (bs), 18.08 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₁₄H₂₆Cl₂CrN₂P, 376.25 g/mol bzw. [C₁₄H₂₆Cl₂CrN₂P]₂, 752.49 g/mol; ber.(gef.): C, 44.69 (44.42); H, 6.97 (7.04); N, 7.45 (7.07). **HR-APCI-MS:** *m/z* = 375.0611; ber. für [M]⁺, 375.0611; *m/z* = 753.1278; ber. für [M₂+H]⁺, 753.1279.

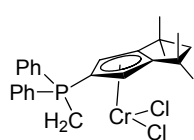
[Cr{CH₂-PtBu₂-C₅H₄}Cl₂]_n (59)



Einkristalle des dimeren Strukturmotivs konnten bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch Übersichten mit Et₂O erhalten werden.

Ausbeute: 180 mg (0.52 mmol, 78%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = 0.90 (s), 1.30 (s), 1.35 (s), 1.74 (bd), 6.12 (s), 6.23 (s) ppm. **Elementaranalyse:** C₁₄H₂₄Cl₂CrP, 346.22 g/mol bzw. [C₁₄H₂₄Cl₂CrP]₂, 692.43 g/mol; ber.(gef.): C, 48.57 (49.57); H, 6.99 (7.75). **HR-APCI-MS:** m/z = 310.0704; ber. für [M-Cl]⁺, 310.0704.

[Cr{CH₂-PPh₂-CpTM}Cl₂]_n (60)

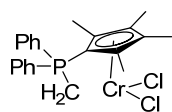


[CrCl₃(thf)₃] (250 mg, 0.67 mmol, 1.00 eq, in 8 mL THF); [Li{CH₂-PPh₂-CpTM}]₂ (120 mg, 0.33 mmol, 0.49 eq, in 5 mL Et₂O); je 9 mL Dichlormethan, Pentan.

Einkristalle des dimeren Strukturmotivs konnten bei -8 °C aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch Übersichten mit Et₂O erhalten werden.

Ausbeute: 260 mg (0.54 mmol, 81%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = 3.69 (s), 4.76 (s), 5.15 (bs), 7.04 (s), 8.91 (s), 11.57 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₅H₂₈Cl₂CrP, 482.37 g/mol bzw. [C₂₅H₂₈Cl₂CrP]₂, 964.73 g/mol; ber.(gef.): C, 62.25 (59.01); H, 5.85 (5.85). **HR-APCI-MS:** m/z = 482.0779; ber. für [M-H]⁺, 482.0784; m/z = 965.1461; ber. für [M₂+H]⁺, 965.1475.

[Cr{CH₂-PPh₂-C₅Me₄}Cl₂]_n (61)



[CrCl₃(thf)₃] (375 mg, 1.00 mmol, 1.00 eq, in 12 mL THF); [Li{CH₂-PPh₂-C₅Me₄}]₂ (160 mg, 0.49 mmol, 0.49 eq, in 6 mL Et₂O); je 9 mL Dichlormethan, Pentan.

Ausbeute: 340 mg (0.77 mmol, 77%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, DCM-d₂): δ = 0.91 (s), 1.30 (s), 3.79 (bs), 7.52 (bs), 8.28 (bs), 8.87 (bs) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₂H₂₄Cl₂CrP, 442.30 g/mol bzw. [C₂₂H₂₄Cl₂CrP]₂, 884.60 g/mol; ber.(gef.): C, 59.74 (58.58); H, 5.47 (6.02). **HR-APCI-MS:** m/z = 442.0470; ber. für [M-H]⁺, 442.0472; m/z = 885.0837; ber. für [M₂+H]⁺, 885.0853.

5.19 Polymerisation von Ethen

5.19.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ethenpolymerisation

Es wurden Glasautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 50 mL verwendet. Diese wurden mit einem Rührfisch versehen mehrfach im Vakuum ausgeheizt und abschließend mit Ethen gefüllt. Das verwendete Ethen (Fa. AIR LIQUID, 3.0) wurde zur Reinigung und Trocknung über zwei dem Autoklaven vorgeschalteten mit Kupferkatalysator bzw. Molekularsieb (3 Å) gefüllte Edelstahlsäulen geleitet. In einem Ölbad wurde die Reaktionstemperatur eingestellt und die Autoklaven eingeführt.

Aktivierung mit MAO

Im Ethengegenstrom wurden die Reaktionsgefäße mit MAO, gelöst in 18 mL Toluol, beschickt und für 30 Minuten bei der Reaktionstemperatur und dem bei der Polymerisation eingestellten Ethendruck mit Ethen gesättigt. Der Präkatalysator wurde auf der Feinwaage eingewogen in 2 mL Toluol gelöst bzw. suspendiert und im Ethengegenstrom in den Autoklaven injiziert. Die Polymerisation wurde für

eine bestimmte Zeit durchgeführt und durch die Zugabe von 10 mL einer 5 vol%igen HCl-Lösung in Methanol abgebrochen. Das gebildete Polymer wurde abfiltriert, sorgfältig mit HCl/MeOH (5 vol%) gewaschen und für mindestens 48 h bei 50 °C getrocknet.

Aktivierung mit [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] und [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]

Die ausgeheizten und mit Ethen gefüllten Autoklaven wurden mit 18 mL Toluol beschickt. Daraufhin wurden 500 Äquivalente AliBu₃ als *Scavenger* hinzugegeben und die Lösung für 30 min bei der Reaktionstemperatur und dem eingestellten Ethendruck mit Ethen gesättigt. Der Präkatalysator und Cokatalysator wurden jeweils in 1 mL Toluol gelöst bzw. suspendiert und zeitgleich in den Autoklaven injiziert. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Polymerisation wie oben beschrieben abgebrochen und aufgearbeitet.

Tabelle 12: Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit CpPC-Metalkomplexen.

Präkatalysator	Cokatalysator	n([M]) / μmol	t / min	Ausbeute	Aktivität
				PE / mg	/ g/mmol([M])·h·bar
Eurecen [®] 5031	MAO (1000 eq)	4.0	6	460	581.5
Zr-Dialkylkomplex 25	MAO (1000 eq)	5.1	90	310	20.8
Zr-Dialkylkomplex 26	MAO (1000 eq)	4.0	90	320	25.7
Zr-Dialkylkomplex 27 ^a	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄] (1.1 eq)	4.0	75	8	0.8
Zr-Dichloridokomplex 34	MAO (1000 eq)	5.5	60	205	18.5
Cr-LEWIS-Säure-Base-Adukt 51	MAO (1000 eq)	4.7	120	40	2.1
Cr-LEWIS-Säure-Base-Adukt 53	MAO (1000 eq)	4.5	120	50	2.8
Cr-LEWIS-Säure-Base-Adukt 54	MAO (1000 eq)	5.7	120	110	4.8
Cr-LEWIS-Säure-Base-Adukt 56	MAO (1000 eq)	5.3	120	30	1.4
Cr-Dichloridokomplex 58 ^a	MAO (1000 eq)	4.3	120	180	10.6

Reaktionsbedingungen: 70 °C, 2 bar C₂H₄; ^a 500 eq AliBu₃.

6 Literatur

- [1] (a) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330; (b) G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654-1666.
- [2] (a) O. I. Kolodyazhnyi, *Phosphorus Ylides, Chemistry and Application in Organic Synthesis*, Wiley VCH, Weinheim, **1999**; (b) N. Bricklebank, in *Organophosphorus Chemistry* (Eds.: D. W. Allen, J. C. Tebby), RSC, Cambridge, **2000**, 219-248.
- [3] (a) P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141-1150; (b) P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467-6475.
- [4] Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6313-6315; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6429-6431.
- [5] Y. Canac, C. Lepetit, M. Abdalilah, C. Duhayon, R. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8406-8413.
- [6] (a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62-70; (b) W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1-58; (c) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, *22*, 907-927; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000.
- [7] (a) P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6161-6165; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6287-6291; (b) S. R. Dubberley, P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, M. Parvez, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2658-2664; (c) M. L. Macnaughtan, M. J. A. Johnson, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7708-7709; (d) E. M. Leitao, E. F. v. d. Eide, P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2784-2794; (e) E. F. v. d. Eide, P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4485-4491; (f) W. Qiao, M. Shao, J. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 197-202.
- [8] (a) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3589-3590; (b) R. E. Cramer, M. A. Bruck, F. Edelman, D. Afzal, J. W. Gilje, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 417-420; (c) S. Fortier, J. R. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6894-6897; (d) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics* **1983**, *2*, 1336-1340; (e) R. C. Stevens, R. Bau, R. E. Cramer, D. Afzal, J. W. Gilje, T. F. Koetzle, *Organometallics* **1990**, *9*, 694-697.
- [9] (a) H. Schumann, I. Albrecht, F.-W. Reier, E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 522-523; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 503-504; (b) K. A. Rufanov, A. Spannenberg, *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 32-34.
- [10] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3706-3715.
- [11] H. Schmidbaur, A. Mörtl, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3161-3164.
- [12] J. Vicente, M.-T. Chicote, I. Saura-Llamas, M.-J. Lopez-Munoz, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3683-3689.
- [13] S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1997**, *16*, 225-230.
- [14] P. J. Bailey, T. Barrett, S. Parsons, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 236-244.
- [15] M. J. Hostetler, M. D. Butts, R. G. Bergman, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 377-392.
- [16] J. P. Fackler, B. Trzcinska-Bancroft, *Organometallics* **1985**, *4*, 1891-1893.
- [17] (a) R. E. Cramer, S. Roth, F. Edelman, M. A. Bruck, K. C. Cohn, J. W. Gilje, *Organometallics* **1989**, *8*, 1192-1199; (b) R. E. Cramer, A. L. Mori, R. B. Maynard, J. W. Gilje, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5920-5926.
- [18] (a) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2564-2569; (b) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5562-5564; (c) R. E. Cramer, M. A. Bruck, J. W. Gilje, *Organometallics* **1986**, *5*, 1496-1499.
- [19] (a) H. Schmidbaur, B. Milewski-Mahrla, G. Mueller, C. Krueger, *Organometallics* **1984**, *3*, 38-43; (b) A. F. Hill, M. Sharma, A. C. Willis, *Organometallics* **2012**, *31*, 2538-2542; (c) G. W. Rice, G. B. Ansell, M. A. Modrick, S. Zentz, *Organometallics* **1983**, *2*, 154-157; (d) H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 574-575; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 572-573; (e) K. A. Hughes, P. G. Dopico, M. Sabat, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 554-555; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 603-605; (f) W.-Y. Wong, W.-T. Wong, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1379-1387.
- [20] (a) R. J. Less, V. Naseri, D. S. Wright, *Organometallics* **2009**, *28*, 3594-3596; (b) C. B. Serrano, R. J. Less, M. McPartlin, V. Naseri, D. S. Wright, *Organometallics* **2010**, *29*, 5754-5756.
- [21] (a) S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1984**, *3*, 476-484; (b) A. K. List, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, *8*, 2010-2016; (c) G. M. Jamison, P. S. White, J. L. Templeton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1954-1959; (d) X. Li, M. Schopf, J. Stephan, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2002**, *21*, 2356-2358; (e) X. Li, J. Stephan, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 3359-3361; (f) X. Li, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2005**, *24*, 4699-4701; (g) X. Li, A. Wang, L. Wang, H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2007**, *26*, 1411-1413.
- [22] (a) A. Kermagoret, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, 822-831; (b) Y. V. Kissin, D. L. Beach, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 147-155; (c) W. Keim, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, *56*, 850-853; (d) W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 235-244; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251-260; (e) K. A. O. Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 599-601; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 610-612.

- [23] W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kuerschner, B. Limbaecker, F. P. Sistig, *Organometallics* **1986**, *5*, 2356-2359.
- [24] D. Vogt, in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH Weinheim, **2005**, 637-654.
- [25] H. Schmidbaur, W. Scharf, H.-J. Füller, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 858-862.
- [26] (a) H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 39-44; (b) K. A. Reynolds, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2574-2593; (c) A. Wang, H. Sun, X. Li, *Organometallics* **2009**, *28*, 5285-5288; (d) N. Liu, A. Wang, H. Sun, X. Li, *Organometallics* **2010**, *29*, 1996-1996.
- [27] (a) J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35B*, 1289-1297; (b) K. I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3207-3211.
- [28] (a) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 1177-1180; (b) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y. H. Tsay, C. Krueger, *Organometallics* **1985**, *4*, 1310-1312; (c) G. Erker, P. Czisch, C. Krueger, J. M. Wallis, *Organometallics* **1985**, *4*, 2059-2060.
- [29] G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 91-108.
- [30] N. L. Holy, T. E. Nalesnik, L. T. Warfield, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1977**, *13*, 569-575.
- [31] (a) N. Leyser, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 2155-2161; (b) J. H. Shin, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **2000**, *19*, 5155-5159.
- [32] (a) S. Schmidt, J. Sundermeyer, F. Möller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 157-166; (b) X. Li, A. Wang, H. Sun, L. Wang, S. Schmidt, K. Harms, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2007**, *26*, 3456-3460; (c) N. Liu, G. Zhu, H. Sun, X. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *27*, 36-39.
- [33] P. Berno, S. Gambarotta, S. Kotila, G. Erker, *Chem. Commun.* **1996**, 779-780.
- [34] L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2567-2569.
- [35] (a) L. Knoll, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 47-55; (b) L. Weber, D. Wewers, W. Meyer, R. Boese, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 732-742.
- [36] (a) F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3040-3045; (b) F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, G. Kreis, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3283-3293.
- [37] (a) D. Cashman, F. J. Lalor, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *32*, 351-363; (b) V. N. Setkina, A. Z. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovitch, P. V. Petrovskii, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 361-369; (c) T. Debaerdemaeker, *Z. Kristallogr.* **1980**, *153*, 221; (d) J. H. Brownie, M. C. Baird, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1734-1754.
- [38] (a) J. H. Brownie, M. C. Baird, D. R. Laws, W. E. Geiger, *Organometallics* **2007**, *26*, 5890-5901; (b) J. H. Brownie, M. C. Baird, H. Schmider, *Organometallics* **2007**, *26*, 1433-1443.
- [39] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 731-733; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751-753.
- [40] (a) K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J. E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3120-3128; (b) K. A. Joergensen, B. Schioett, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483-1506.
- [41] (a) E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 854-855; *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 913-914; (b) W. H. Böhmer, K. Madeja, E. Kurras, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *458*, 69-73; (c) A. Spannenberg, P. Arndt, W. Baumann, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 261-266.
- [42] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, G. Engelhardt, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 160-161.
- [43] F. A. Cotton, B. E. Hanson, G. W. Rice, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 953; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 1015-1016.
- [44] G. Erker, U. Korek, J. L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 121-138.
- [45] G. Erker, U. Korek, R. Schlund, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 133-147.
- [46] L. Horner, E. Lingnau, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *591*, 135-137.
- [47] F. Ramirez, S. Levy, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 488-489.
- [48] D. Fischer, F. Langhauser, G. Schweier, H. H. Brintzinger, N. Leyser, DE19506557A1, **1996**.
- [49] (a) E. D. Brady, T. P. Hanusa, M. Pink, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6028-6037; (b) E. D. Brady, S. C. Chmely, K. C. Jayaratne, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 1612-1616.
- [50] (a) T. J. Peckham, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 1030-1040; (b) L. L. Troitskaya, S. T. Ovseenko, A. I. Krylova, V. I. Sokolov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 2212-2214.
- [51] S. Böttger, *laufende Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [52] F. Mathey, J. P. Lampin, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2685-2690.
- [53] N. S. Hillesheim, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [54] (a) C. Lichtenberg, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2009**; (b) C. Lichtenberg, N. S. Hillesheim, M. Elfferding, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2012**, *31*, 4259-4266.
- [55] A. R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K. A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4157-4165.
- [56] K. A. Rufanov, B. Ziemer, M. Hummert, S. Schutte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4759-4763.
- [57] (a) H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691-2720; (b) J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411-4423.
- [58] B. Neuwald, *interner Projektbericht*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.

- [59] M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [60] U. Berens, U. Englert, S. Geyser, J. Runsink, A. Salzer, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2100-2109.
- [61] K. Moedritzer, L. Maier, L. C. D. Groenweghe, *J. Chem. Eng. Data* **1962**, *V7*, 307-310.
- [62] Y. V. Svyaschenko, B. B. Barnych, D. M. Volochnyuk, N. V. Shevchuk, A. N. Kostyuk, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6125-6133.
- [63] H. L. Ammon, G. L. Wheeler, P. H. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6158-6163.
- [64] N. W. Mitzel, B. A. Smart, K.-H. Dreihäupl, D. W. H. Rankin, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12673-12682.
- [65] C. Lichtenberg, M. Elfferding, L. Finger, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2000-2006.
- [66] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855-3858.
- [67] C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 163-165.
- [68] (a) K. Karaghiosoff, K. Eckstein, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 3 (Ed.: H. Karsch), Thieme, Stuttgart, **1996**, 54-56; (b) H. Grützmacher, in *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Ed.: H. H. Karsch), Thieme, Stuttgart, **1996**, 85-90.
- [69] C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 694-711.
- [70] (a) C. Cornelissen, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Organometallics* **2004**, *24*, 214-225; (b) O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 1885-1886.
- [71] T. Hoshi, T. Nakazawa, I. Saitoh, A. Mori, T. Suzuki, J.-I. Sakai, H. Hagiwara, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2063-2066.
- [72] H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf, F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2649-2655.
- [73] K. A. Reynolds, P. G. Dopico, M. S. Brody, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2564-2573.
- [74] E. Ortega, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3769-3774.
- [75] K. Dimroth, S. Berger, H. Kaletsch, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1981**, *10*, 305-315.
- [76] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, Z.-X. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2748-2756.
- [77] H. Heuclin, S. Carenco, X.-F. Le Goff, N. Mézailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1453-1461.
- [78] Y. Nakayama, Y. Sogo, Z. Cai, T. Shiono, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1223-1229.
- [79] (a) G. Wittig, H. Laib, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 57-68; (b) A. W. Johnson, R. B. LaCount, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 130-138.
- [80] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.
- [81] (a) P. Oulié, C. Freund, N. Saffon, B. Martin-Vaca, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2007**, *26*, 6793-6804; (b) H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323-329; (c) E. Kirillov, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1221-1248.
- [82] R. D. Culp, A. H. Cowley, *Organometallics* **1996**, *15*, 5380-5384.
- [83] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 253-257.
- [84] (a) W. Uhl, D. Kovert, M. Layh, A. Hepp, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13553-13561; (b) G. W. Klumpp, M. Vos, F. J. J. De Kanter, C. Slob, H. Krabbendam, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8292-8294; (c) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, G. P. M. van Mier, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 1-15.
- [85] (a) D. Hänssgen, H. Hupfer, M. Nieger, M. Pfendtner, R. Steffens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 17-22; (b) S. Deuerlein, D. Leusser, U. Flierler, H. Ott, D. Stalke, *Organometallics* **2008**, *27*, 2306-2315.
- [86] C. A. Ogle, B. K. Huckabee, H. C. Johnson, P. F. Sims, S. D. Winslow, A. A. Pinkerton, *Organometallics* **1993**, *12*, 1960-1963.
- [87] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000.
- [88] (a) H. Brand, J. A. Capriotti, J. Arnold, *Organometallics* **1994**, *13*, 4469-4473; (b) M. R. Collier, M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 445-451.
- [89] (a) T. H. Kim, Y. C. Won, B. Y. Lee, D. M. Shin, Y. K. Chung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1522-2529; (b) D. P. Krut'ko, M. V. Borzov, E. N. Veksler, R. S. Kirsanov, A. V. Churakov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1973-1979; (c) S. J. Lancaster, D. L. Hughes, *Dalton Trans.* **2003**, 1779-1789; (d) S. Gentil, N. Pirio, P. Meunier, J. C. Gallucci, J. D. Schloss, L. A. Paquette, *Organometallics* **2000**, *19*, 4169-4172; (e) C. Jones, C. Schulten, S. Nembenna, A. Stasch, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, *42*, 866-870.
- [90] (a) G. Erker, C. Sarter, M. Albrecht, S. Dehnicke, C. Krüger, E. Raabe, R. Schlund, R. Benn, A. Ruffinska, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 89-102; (b) N. J. Wells, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, C17-C20; (c) G. Erker, C. Sarter, S. Werner, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, C55-C58; (d) J. Arnold, M. P. Engeler, F. H. Elsner, R. H. Heyn, T. D. Tilley, *Organometallics* **1989**, *8*, 2284-2286; (e) L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics* **1984**, *3*, 18-20.
- [91] (a) H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 77-85; (b) L. P. Spencer, S. Winston, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2004**, *23*, 3372-3374.
- [92] (a) H. Schmidbaur, G. Blaschke, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33B*, 1556-1558; (b) H. Schmidbaur, G. Blaschke, F. H. Köhler, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 757-761.
- [93] J. Z. Cayias, E. A. Babaian, D. C. Hrcir, S. G. Bott, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2743-2744.

- [94] M. D. Fryzuk, S. S. H. Mao, M. J. Zaworotko, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5336-5337.
- [95] (a) M. J. Burk, J. C. Calabrese, F. Davidson, R. L. Harlow, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2209-2222; (b) J. J. Eisch, Y. Qian, A. L. Rheingold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1576-1584.
- [96] (a) J. Jeffery, M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, M. Webb, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1593-1605; (b) S. B. Klamo, O. F. Wendt, L. M. Henling, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2007**, *26*, 3018-3030.
- [97] N. W. Mitzel, D. H. Brown, S. Parsons, P. T. Brain, C. R. Pulham, D. W. H. Rankin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1670-1672; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1767-1700.
- [98] (a) C. Pellecchia, D. Pappalardo, J. A. M. van Beek, *Macromolecular Symposia* **1995**, *89*, 335-344; (b) C. Chen, H. Lee, R. F. Jordan, *Organometallics* **2010**, *29*, 5373-5381; (c) K. V. Axenov, I. Kilpeläinen, M. Klinga, M. Leskelä, T. Repo, *Organometallics* **2005**, *25*, 463-471; (d) M. Bochmann, S. J. Lancaster, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1993**, *14*, 807-811.
- [99] C. Pellecchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, *13*, 3773-3775.
- [100] (a) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1982**, *1*, 793-799; (b) J. Scholz, F. Rehbaum, K.-H. Thiele, R. Goddard, P. Betz, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 93-99; (c) Y. Rong, A. Al-Harbi, G. Parkin, *Organometallics* **2012**, *31*, 8208-8217.
- [101] E. J. Moore, B. D. Santarsiero, *Acta Cryst. C* **1988**, *44*, 1911-1913.
- [102] E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 1562-1569.
- [103] L. E. Manzer, *U.S. Patent* 4.042.610, **1977**.
- [104] A. M. Irigoyen, A. Martín, M. Mena, F. Palacios, C. Yélamos, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 255-259.
- [105] A. Martín, M. Mena, F. Palacios, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C10-C11.
- [106] L. F. Braun, T. Dreier, M. Christy, J. L. Petersen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3976-3987.
- [107] D. L. Greene, O. A. Villalta, D. M. Macias, A. Gonzalez, W. Tikkanen, B. Schick, K. Kantardjieff, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 311-314.
- [108] N. K. Hangaly, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [109] (a) A. M. Barriola, A. M. Cano, T. Cuenca, F. J. Fernández, P. Gómez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 247-253; (b) M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, C. R. C. Milne, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C35-C37; (c) J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, M. E. G. Mosquera, *Organometallics* **2005**, *24*, 2424-2432; (d) J. Cano, M. Sudupe, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4448-4459.
- [110] S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 654-660.
- [111] Y. Zhang, E. K. Reeder, R. J. Keaton, L. R. Sita, *Organometallics* **2004**, *23*, 3512-3520.
- [112] F. E. Michael, A. P. Duncan, Z. K. Sweeney, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1752-1764.
- [113] R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, *20*, 1792-1807.
- [114] (a) R. J. Keaton, L. A. Koterwas, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5932-5933; (b) R. J. Keaton, K. C. Jayaratne, D. A. Henningsen, L. A. Koterwas, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6197-6198; (c) M. B. Harney, R. J. Keaton, J. C. Fettinger, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3420-3432.
- [115] (a) A. L. Brazeau, Z. Wang, C. N. Rowley, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2276-2281; (b) L. C. Ziffle, A. P. Kenney, S. T. Barry, J. Müller, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1832-1840.
- [116] F. Schneck, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [117] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin/New York, **1995**.
- [118] A. Pevec, *Acta Chim. Slov.* **2003**, *50*, 199-206.
- [119] S. G. Minasian, K. S. Boland, R. K. Feller, A. J. Gaunt, S. A. Kozimor, I. May, S. D. Reilly, B. L. Scott, D. K. Shuh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5728-5736.
- [120] J.-C. Leye, M. Gjikaj, A. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4837-4843.
- [121] (a) E. Robé, J.-C. Daran, S. Vincendeau, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4108-4114; (b) S. I. Troyanov, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* **2007**, 2707-2709.
- [122] R. Mahrwald, B. Ziemer, S. Troyanov, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6843-6845.
- [123] (a) X. Tao, Q. Wu, H. Huo, W. Gao, Y. Mu, *Organometallics* **2013**; (b) M. A. Dureen, C. C. Brown, J. G. M. Morton, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2011**, 2861-2867.
- [124] (a) P. P. Fontaine, J. Klosin, N. T. McDougal, *Organometallics* **2012**, *31*, 6244-6251; (b) K. Huang, S. Zhou, D. Zhang, X. Gao, Q. Wang, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *741-742*, 83-90; (c) P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, D. J. Arriola, E. M. Carnahan, T. T. Wenzel, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7061-7064; (d) G. Li, M. Lamberti, G. Roviello, C. Pellecchia, *Organometallics* **2012**, *31*, 6772-6778; (e) L.-C. Liang, S.-T. Lin, C.-C. Chien, M.-T. Chen, *Dalton Trans.* **2013**, 9286-9293; (f) C. Marschner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6770-6771; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6892-6894; (g) S. K. Ritter, *C&EN* **2007**, *85*, 42-43; (h) E. Y. Tshuva, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, *Organometallics* **2002**, *21*, 662-670; (i) M. Hirotsu, P. P. Fontaine, P. Y. Zavaliy, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12690-12692.

- [125] (a) M. D. Fryzuk, P. B. Duval, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1608-1613; (b) C. M. Brammell, E. J. Pelton, C.-H. Chen, A. A. Yakovenko, W. Weng, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 4132-4137.
- [126] (a) H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21-30; (b) G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1946-1950; (c) M. F. Lappert, D. S. Patil, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 830-831.
- [127] (a) C. Ramos, P. Royo, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3962-3970; (b) F. Amor, A. Butt, K. E. du Plooy, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **1998**, *17*, 5836-5849.
- [128] (a) K. Xu, A. P. Milanov, M. Winter, D. Barreca, A. Gasparotto, H.-W. Becker, A. Devi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1679-01688; (b) R. G. Gordon, J.-S. Lehn, H. Li, *U.S. Patent* 2008/0003359 A1, **2008**; (c) J.-F. Sun, S.-J. Chen, Y. Duan, Y.-Z. Li, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2009**, *28*, 3088-3092.
- [129] D. Rehder, *Chem. unserer Zeit* **2010**, *44*, 322-331.
- [130] (a) T. Hirao, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2707-2724; (b) G. Licini, V. Conte, A. Coletti, M. Mba, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2345-2357.
- [131] O. B. Lapina, B. S. Bal'zhinimaev, S. Boghosian, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Catal. Today* **1999**, *51*, 469-479.
- [132] (a) S. Gambarotta, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 229-243; (b) J.-Q. Wu, Y.-S. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2303-2314; (c) H. Hagen, J. Boersma, G. van Koten, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 357-364.
- [133] (a) W. Kaminsky, B. Hinrichs, D. Rehder, *Polymer* **2002**, *43*, 7225-7229; (b) P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* **1999**, *18*, 2944-2946; (c) P. T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10561-10562.
- [134] D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9318-9325.
- [135] F. Schröder, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [136] (a) C. E. Johnson, E. A. Kysor, M. Findlater, J. P. Jasinski, A. S. Metell, J. W. Queen, C. D. Abernethy, *Dalton Trans.* **2010**, 3482-3488; (b) D. B. Morse, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2646-2648.
- [137] G. A. Razuvaev, V. N. Latyaeva, L. I. Vyshinskaya, V. V. Drobotenko, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 169-182.
- [138] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1986**.
- [139] C. Elschenbroich, *Organometallchemie, 6. Auflage*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **20008**.
- [140] (a) H. Sinn, W. Kaminsky, in *Advances in Organometallic Catalysis* (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1980**, 99; (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143-1170; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283.
- [141] J. P. Hogan, R. L. Banks, *U.S. Patent* 2.825.721, **1958**.
- [142] M. P. McDaniel, in *Advances in Catalysis, Volume 33* (Eds.: H. P. D.D. Eley, B. W. Paul), Academic Press, **1985**, 47-98.
- [143] (a) G. L. Karapinka, *U.S. Patent* 3.709.853, **1973**; (b) F. J. Karol, G. L. Karapinka, C. Wu, A. W. Dow, R. N. Johnson, W. L. Carrick, *J. Polym. Sci., Part A-1* **1972**, *10*, 2621.
- [144] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15-24.
- [145] Y. Liang, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1996**, *15*, 5284-5286.
- [146] R. Rojas, M. Valderrama, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2268-2272.
- [147] B. Müller, J. Krausse, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 141-159.
- [148] S. Aldridge, M. Shang, T. P. Fehlner, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 47-49.
- [149] F. H. Köhler, J. Lachmann, G. Müller, H. Zeh, H. Brunner, J. Pfauntsch, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *365*, C15-C18.
- [150] O. Thomas, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [151] D. S. Richeson, S. W. Hsu, N. H. Fredd, G. Van Duyne, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8273-8274.
- [152] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 323-336.
- [153] S. I. Khan, R. Bau, *Organometallics* **1983**, *2*, 1896-1897.
- [154] J. J. Daly, R. P. A. Sneed, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 736-740.
- [155] B. Neuwald, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [156] S. Randall, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, *27*, 3232-3239.
- [157] A. Döhring, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388-402.
- [158] S. Conde-Guadano, A. A. Danopoulos, R. Pattacini, M. Hanton, R. P. Tooze, *Organometallics* **2012**, *31*, 1643-1652.
- [159] A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [160] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468.

- [161] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals* 5ed., Butterworth-Heinemann, Burlington, **2003**.
- [162] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [163] BRUKER OPTIK GMBH, *OPUS 6.5*, Ettlingen, **2009**.
- [164] STOE & CIE GMBH, *IPDS Software*, Darmstadt, **1996**.
- [165] BRUKER AXS GMBH, *APEX 2*, Karlsruhe, **2012**.
- [166] R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 33-38.
- [167] P. Coppens, in *Crystallographic Computing* (Eds.: F. R. Ahmed, S. R. Hall, C. P. Huber), Munksgaard, Copenhagen, **1970**, 255-270.
- [168] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849-854.
- [169] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435-435.
- [170] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119.
- [171] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1103-1103.
- [172] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, *38*, 381-388.
- [173] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [174] A. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [175] CRYSTAL IMPACT GBR, *Diamond 3.2i*, Bonn, **2004**.
- [176] M. R. Burgess, C. P. Morley, M. D. Vaira, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3099-3104.
- [177] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- [178] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 508-509; *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 544-545.
- [179] J. Aahman, P. Somfai, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 2301-2303.
- [180] (a) U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357-372; (b) G. Rodriguez, D. A. Cano, D. H. McConville, F. C. Rix, US 7067686(B1), **2006**.
- [181] Y. Shi, C. Cao, A. L. Odom, *Inorg. Chem.* **2003**, *43*, 275-281.
- [182] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024-8033.
- [183] E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2263-2267.
- [184] R. J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1105-1109.
- [185] P. Berno, M. Moore, R. Minhas, S. Gambarotta, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1930-1935.
- [186] D. A. House, J. Wang, M. Nieuwenhuyzen, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 37-46.
- [187] K. Nishimura, H. Kuribayashi, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 317-329.

II. Kapitel

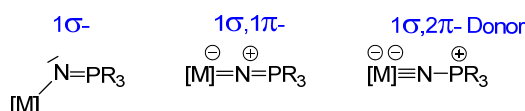
P-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexe

1	Einleitung	160
1.1	<i>Phosphonimido-Komplexe der 4. Gruppe</i>	<i>160</i>
1.2	<i>Darstellung von P-Cyclopentadienylidenaminophosphoranen.....</i>	<i>164</i>
1.3	<i>P-Cyclopentadienylphosphonimido-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe.....</i>	<i>165</i>
2	Aufgabenstellung.....	167
3	Diskussion eigener Ergebnisse	168
3.1	<i>Synthese neuer Cyclopentadienylidenaminophosphorane</i>	<i>168</i>
3.2	<i>Synthese und Charakterisierung von CpPN-Zirkonium-Komplexen.....</i>	<i>171</i>
3.3	<i>Synthese und Charakterisierung von CpPN-Titan-Komplexen</i>	<i>175</i>
3.4	<i>Versuch der Synthese von CpPN-Hafnium-Komplexen.....</i>	<i>181</i>
3.5	<i>Anwendung von CpPN-Komplexen in der Ethen-Homopolymerisation</i>	<i>182</i>
4	Zusammenfassung der Untersuchungen zu CpPN-Komplexen	185
5	Beschreibung der Experimente.....	187
5.1	<i>Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden</i>	<i>187</i>
5.2	<i>Darstellung von P-Cyclopentadienylidenaminophosphoranen.....</i>	<i>187</i>
5.3	<i>Synthese von P-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexen des Zirkoniums.....</i>	<i>189</i>
5.4	<i>Synthese von P-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexen des Titans.....</i>	<i>191</i>
5.5	<i>Synthese von P-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexen des Hafniums.....</i>	<i>196</i>
5.6	<i>Anwendung von CpPN-Komplexen als Präkatalysatoren in der Ethenpolymerisation.</i>	<i>197</i>
6	Literatur	198

1 Einleitung

1.1 Phosphonimido-Komplexe der 4. Gruppe

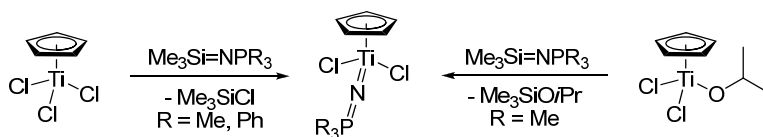
Die Koordinationschemie von metallierten Phosphonimido-Liganden, welche auch als Phosphoraniminato-Liganden bezeichnet werden, wurde sowohl in Verbindung mit Hauptgruppen-^[1] als auch mit Übergangsmetallen^[2] ausführlich untersucht.^[3] In Metallkomplexen werden häufig nahezu lineare P-N-M-Motive gefunden, die auf Mehrfachbindungsanteile schließen lassen. Damit lassen sich die in *Schema 95* dargestellten Resonanzformen diskutieren.^[1-2]



Schema 95: Variable Elektronendonorfähigkeit des metallierten Phosphonimido-Liganden.

Der Phosphonimido-Ligand bietet eine variable Elektronendonorfähigkeit, welche von einem 1σ- bis zum 1σ,2π-Donor reicht. Diese ist in erster Linie abhängig von der Oxidationsstufe des koordinierten Metalls.^[2a] Die im Fokus dieses Kapitels stehenden frühen Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen bevorzugen eine lineare [M]=N=P-Anordnung, in der ihre freien d-Orbitale mit besetzten p-Orbitalen des Stickstoffs wechselwirken. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Darstellungen diese Form gewählt. Zur Vereinfachung der Darstellungen wird dabei auf die Abbildung der Formalladungen verzichtet.

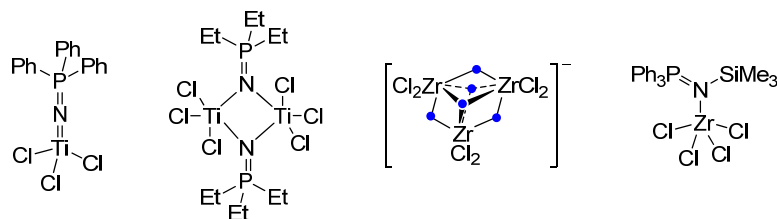
Schon 1978 beschrieben DILWORTH *et al.* die Reaktion von $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_3]$ mit dem Iminophosphoran $\text{Me}_3\text{SiN=PMe}_3$ zu dem Halbsandwich-Komplex $[\text{Ti}\{\text{N=PMe}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$.^[4] RÜBENSTAHL *et al.* gelang es ebendiesen Komplex durch Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiN=PMe}_3$ mit $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OiPr})\text{Cl}_2]$ zu erhalten und kristallographisch zu charakterisieren.^[5] Die erste kristallographische Charakterisierung eines Vertreters dieser Verbindungsklasse gelang jedoch LATHAM *et al.* mit der Festkörperstruktur von $[\text{Ti}\{\text{N=PPh}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$,^[6] welche eine nahezu lineare Ti=N=P-Anordnung und damit hohen Mehrfachbindungscharakter der Ti-N-Bindung belegt.



Schema 96: Darstellung von Phosphonimido-Halbsandwich-Komplexen des Titans via Me_3SiCl - bzw. Me_3SiOiPr -Eliminierung.^[4-6]

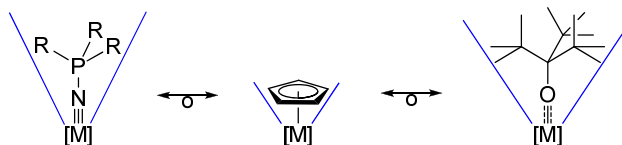
Strukturelle Untersuchungen an Phosphonimido-Komplexen der Metalle der 4. Gruppe wurden auch von der Gruppe um DEHNICKE durchgeführt. Neben der terminalen Koordination des monoanionischen Liganden wurden weiterhin mehrkernige Komplexe mit zwischen zwei^[7] und drei^[8] Metallatomen verbrückenden Liganden und Komplexe mit neutralen Iminophosphoran-Liganden beschrieben.^[8]

II. Kapitel - CpPN-Komplexe



Schema 97: Beobachtete Koordinationsmodi in Phosphonimido- und Iminophosphoran-Komplexen der Metalle der 4. Gruppe (● symbolisiert einen $\text{Me}_3\text{P}=\text{N}$ -Liganden).

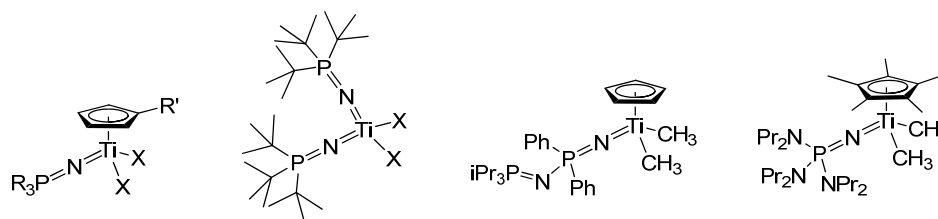
Anhand dieser strukturellen Untersuchungen wies DEHNICKE auf die Isolobalanalogie zwischen den monoanionischen Phosphonimido- und Cyclopentadienyl-Liganden, welche beide als $1\sigma, 2\pi$ -Donoren wirken.^[9] Diese Analogie und die von LUBBEN *et al.* beschriebene sterische Äquivalenz des *Tritert*-butylmethanolats zum Cp-Anion^[10] wurde von der Arbeitsgruppe um STEPHAN aufgegriffen und führte zur Entwicklung Nicht-Metalloccen-basierter Katalysatorsysteme zur Polymerisation von α -Olefinen.^[11]



Schema 98: Sterische und Isolobalanalogie zwischen Phosphonimido-, Cp-Ligand und dem $t\text{Bu}_3\text{CO}$ -Anion anhand ihrer Kegelwinkel.^[9-10]

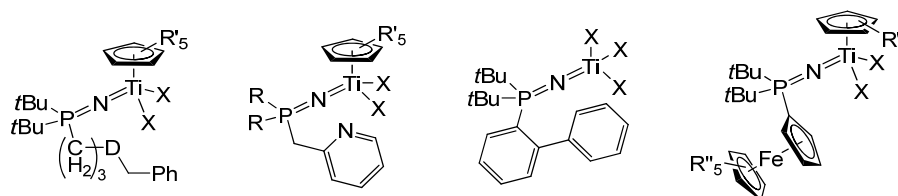
STEPHAN *et al.* substituierten dabei sukzessiv die Cp-Liganden der in der Polymerisation von Ethen aktiven Metallocen-Verbindungen der Metalle der 4. Gruppe durch sterisch anspruchsvolle Phosphonimido-Liganden. Sie gelangten so zunächst zu Phosphonimido-Halbsandwich-Komplexen der allgemeinen Form $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PR}_3\}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R}')\text{X}_2]$.^[11] Unter den beschriebenen Beispielen zeigte der Komplex $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PtBu}_3\}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ in Verbindung mit Methylaluminoxan (MAO) eine Aktivität von 881 g/mmol·h in der Ethen-Polymerisation bei einem Ethendruck von einer Atmosphäre und damit in etwa eine so hohe Aktivität wie das häufig eingesetzte Zirconocendichlorid $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ unter gleichen Bedingungen (895 g/mmol·h).^[11] Der Methylkomplex $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PCy}_3\}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})\text{Me}_2]$ erreichte in Kombination mit dem Cokatalysator $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ eine Aktivität von 1807 g/mmol·h und zeigte damit eine deutlich höhere Aktivität als der *constrained-geometry*-Komplex (CGC) $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-SiMe}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{Cl}_2]$ (630 g/mmol·h). Durch die Substitution des letzten Cp-Rings gelangten STEPHAN *et al.* zu Komplexen der Form $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PtBu}_3\}_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PtBu}_3\}_2\text{Me}_2]$.^[12] Dabei zeigte letzterer in Kombination mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ unter industriell relevanten Bedingungen (160 °C, 103.4 bar $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) Polymerisationsaktivitäten von bis zu 62310 g/mmol·h. Dies bewies die Konkurrenzfähigkeit dieses Komplexsystems gegenüber den Vergleichskomplexen $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-SiMe}_2\text{-N}t\text{Bu}\}\text{Me}_2]$ (16130 g/mmol·h) und $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ (16130 g/mmol·h).^[12] Mit einer erreichten Polydispersität von 1.9 konnte zudem das Vorliegen eines *single-site*-Katalysators belegt werden.

II. Kapitel - CpPN-Komplexe



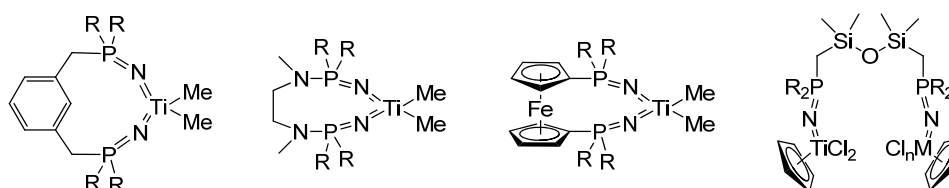
Schema 99: Von STEPHAN *et al.* vorgestellte Phosphonimido-Komplexe des Titans ($R = \text{Cy}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$; $R' = \text{H}, t\text{Bu}$; $X = \text{Cl}, \text{Me}$).^[11-13]

Durch die Variation der Substituenten am Phosphoratom und am Cp-Ring konnten maßgeschneiderte Komplexe mit verschiedenen sterischen und elektronischen Eigenschaften dargestellt werden.^[13] Folgende Arbeiten der Gruppe um STEPHAN zielten daher auf die Stabilisierung der polymerisationsaktiven kationischen Spezies ab, die intermediär gebildet wird. Aus diesem Grund wurden zum einen weitere Donorfunktionalitäten,^[14] zum anderen elektronenreiche Ferrocenylgruppen in die Iminophosphoran-Liganden eingeführt.^[15]



Schema 100: Phosphonimido-Titan-Komplexe mit zusätzlicher Donorfunktionalität bzw. Ferrocenylgruppe zur Stabilisierung aktiver kationischer Spezies ($R = i\text{Pr}, t\text{Bu}$; $R' = \text{H}, \text{Me}$; $R'' = \text{H}, \text{Ph}$; $X = \text{Cl}, \text{Me}$; $D = \text{O}, \text{S}$).^[14-15]

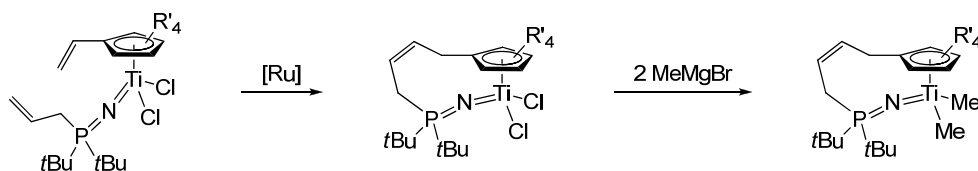
Darüber hinaus wurden bidentate Liganden entwickelt, mit denen sowohl mononukleare Komplexe mit einem chelatisierenden Liganden^[15-16] als auch dinukleare Spezies mit verbrückendem Liganden erhalten werden konnten.^[17] Letztere eigneten sich ebenfalls zur Darstellung heterobimetallischer Komplexe.



Schema 101: Mono- und dinukleare Phosphonimido-Komplexe des Titans mit bidentaten Liganden ($R = t\text{Bu}$; $M = \text{Ti} (n = 2), \text{Nb} (n = 3)$).^[15-17]

In Anlehnung an das Konzept der CGC-Katalysatoren beschrieben ALHOMAIDAN *et al.* die Synthese von Phosphonimido-Halbsandwich-Komplexen des Titans, die über eine zyklisch angebundene Phosphonimidogruppe verfügen.^[18] Die Verknüpfung von Cp- und Phosphonimidfragment gelang durch Ruthenium-katalysierte Alkenmetathese am Titankomplex.

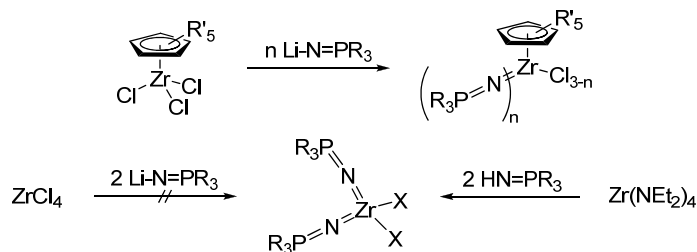
II. Kapitel - CpPN-Komplexe



Schema 102: Verknüpfung von Cp- und Iminophosphoranfragment mittels Ruthenium-katalysierte Alkenmetathese ($R' = H, Me$).^[18]

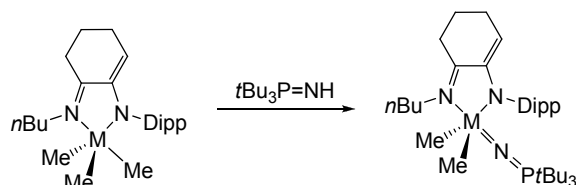
Im Gegensatz zu den CGC-Komplexen des CpSiN-Systems zeigten diese Komplexe jedoch keine höhere Aktivität in der Ethenhomopolymerisation als die unverbrückten Vergleichskomplexe $[Ti\{N=PtBu_3\}(C_5H_4)X_2]$ ($X = Cl, Me$).

Parallel zu der Entwicklung dieser Fülle an Titan-Komplexen widmete sich die Arbeitsgruppe um STEPHAN ebenfalls den Phosphonimido-Komplexen des Zirconiums. Die Reaktionen von $[Zr(C_5R'_5)Cl_3]_n$ ($R = H$ [$n=\infty$], Me [$n=1$]) mit den Lithiumsalzen der Phosphonimine im Verhältnis 1:1 als auch 1:2 führten zur gewünschten einfachen bzw. zweifachen Substitution der Chlorido-Liganden.^[19] Es konnte jedoch gezeigt werden, dass durch die Reaktion der lithiierten Liganden mit $ZrCl_4$ lediglich Spezies der Form $[Zr\{N=PR_3\}_3Cl]$ zugänglich sind, da ansonsten Produktgemische erhalten wurden.^[20] Die selektive Einführung von zwei Phosphonimido-Liganden zu metallocen-analogen Verbindungen gelang schließlich durch die Umsetzung von $Zr(NEt_2)_4$ mit den protonierten Liganden unter Amineliminierung, wobei sich herausstellte, dass der reaktivere Präkursor $Zr(NMe_2)_4$ deutlich geringere Ausbeuten lieferte.^[19a]



Schema 103: Darstellung von Iminophosphoran-Komplexen des Zirconiums ($R = tBu$; $R' = H, Me$; $X = Cl, NEt_2$).^[19-20]

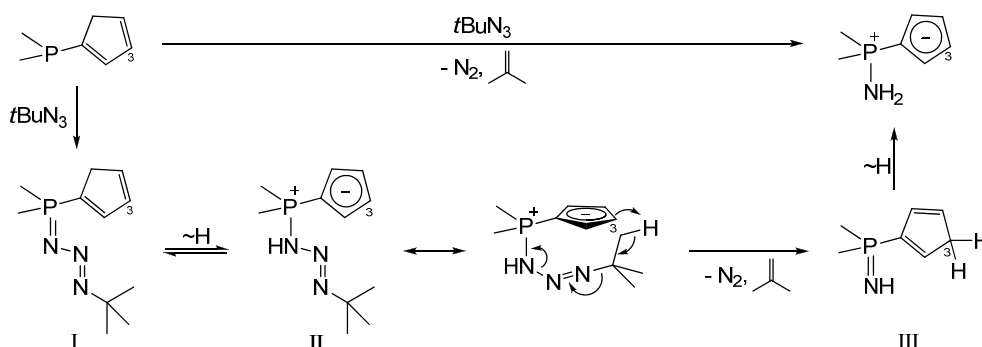
Phosphonimido-Komplexe des Hafniums fanden weit weniger Beachtung als die der leichteren Homologen. GRÖB *et al.* beschrieben das homoleptische $[Hf\{N=PPh_3\}_4]$.^[21] ALHOMAIDAN *et al.* übertrugen ihre Erfahrungen aus den Synthesen der Zirkonium-Komplexe auf Hafnium, stellten jedoch Unterschiede in der Zugänglichkeit und Reaktivität der Phosphonimido-Hafnium-Komplexe fest.^[22] Darüber hinaus berichteten KLOSIN *et al.* kürzlich von Phosphonimido-Zirkonium- und Hafnium-Komplexen in Verbindung mit Imino-Enamido-Liganden und ihrer Anwendung in der Polymerisation von Olefinen.^[23] Sie derivatisierten Imino-Enamido-Zirkonium- und Hafnium-Methyl-Komplexe mit verschiedenen Coliganden und stellten fest, dass die Einführung des sterisch anspruchsvollen Phosphonimids $[tBu_3P=N]^-$ positiven Einfluss auf die Aktivität der Komplexe in der Ethen-Polymerisation hat.



Schema 104: Imino-Enamido-Komplexe mit Phosphonimido-Coliganden nach KLOSIN et al. ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$).^[23]

1.2 Darstellung von *P*-Cyclopentadienylidenaminophosphoranen

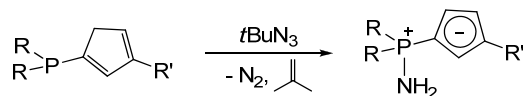
ELFFERDING untersuchte im Rahmen seiner Dissertation im eigenen Arbeitskreis die Darstellung von Cyclopentadienylidenaminophosphoran-Liganden mit verschiedenen Substituenten am Stickstoffatom (CpPN^{R}).^[24] Im Zuge dieser Untersuchungen stellte er fest, dass unter bestimmten Voraussetzungen nicht das erwartete Produkt der STAUDINGER-Reaktion zwischen einem Cyclopentadienylphosphin und einem organischen Azid isoliert werden konnte. Stattdessen isolierte er Cyclopentadienylidenaminophosphorane ohne Substituenten am Stickstoffatom (CpPNH_2). Als Voraussetzung für diese Reaktionssequenz ermittelte er den Einsatz von *tert*-Butylazid als organisches Azid und das Vorhandensein mindestens einer unsubstituierten 3-Position am Cyclopentadienylring (Cp). Durch Deuterierungsexperimente konnte er außerdem einen plausiblen Vorschlag für den Reaktionsmechanismus geben (vgl. Schema 105).



Schema 105: Von ELFFERDING postulierter Reaktionsmechanismus zur Bildung von Cyclopentadienylidenaminophosphoranen.^[24]

So reagiert ein Cyclopentadienylphosphin, welches mindestens eine unsubstituierte 3-Position am Cp-Ring aufweist, mit $t\text{BuN}_3$ unter nukleophilem Angriff des freien Elektronenpaares des Phosphors an das terminale Stickstoffatom des Azids zu einem metastabilen Phosphazid (**I**). Durch schnelle Protonenwanderung liegt **I** in einem Gleichgewicht mit dem Tautomer **II** vor. Der formal negativ geladene Cp-Ring weist in **II** eine hohe Elektronendichte und damit eine erhebliche Basizität auf. In einer Konstitution, in der die *tert*-Butylgruppe in räumliche Nähe zu dem Cp-Ring kommt, kann eine Deprotonierung durch den Cp-Ring erfolgen, woraufhin Isobuten und Distickstoff eliminiert werden und sich das Cyclopentadienyliminophosphoran **III** bildet. Durch rasche Tautomerisierung wird letztlich das Cyclopentadienylidenphosphoran gebildet. Durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{PC}_5\text{H}_5$ mit d^9 - $t\text{BuN}_3$ konnte ELFFERDING die Beteiligung eines Protons/Deuterium des $t\text{Bu}$ -Restes an der Reaktion beweisen.

Dem Reaktionsschema in *Schema 105* (oben) folgend gelang es ELFFERDING vier verschiedene CpPNH₂-Liganden darzustellen und zu charakterisieren.

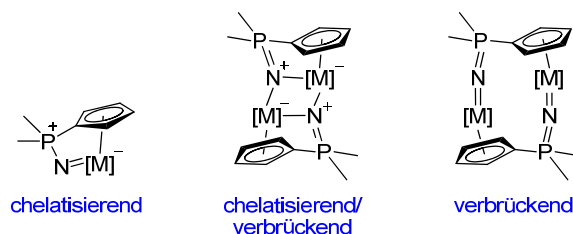


Schema 106: Darstellung von CpPNH₂-Liganden nach ELFFERDING (R = Me, Ph; R' = H, tBu).^[24]

Versuche zur Darstellung von CpPNH₂-Liganden durch Desilylierung trimethylsilylsubstituierter CpPN^R-Liganden blieben erfolglos.

1.3 P-Cyclopentadienylphosphonimido-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe

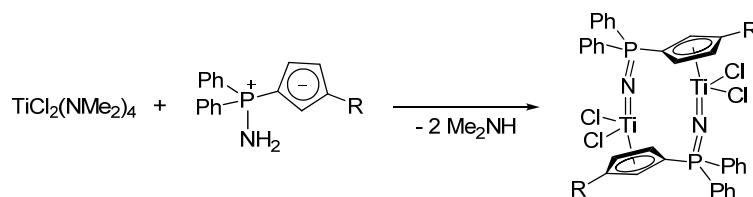
Den Beispielen der Gruppe um STEPHAN folgend wurden im eigenen Arbeitskreis von ELFFERDING erste Umsetzungen der neuen CpPNH₂-Liganden mit reaktiven Titanvorläufern unternommen. Durch die Verbrückung der Cp- und Phosphonimid-Funktion konnten drei mögliche Koordinationsmodi angenommen werden (*Schema 107*).



Schema 107: Anzunehmende Koordinationsmodi in CpPN-Metallkomplexen.

Aufgrund der kurzen Brückenfunktion resultierte eine chelatisierende Koordination des dianionischen CpPN-Liganden in einem sehr gespannten Metallacyklus der einen 1σ,2π-Donormodus, wie er von d-elektronenarmen Übergangsmetallfragmenten bevorzugt wird, nicht möglich. Wegen der hohen negativen Ladungsdichte am Stickstoffatom muss daher von einer Dimerisierung ausgegangen werden. Da diese von der Bildung eines gespannten M₂N₂-Rings begleitet wird ist die Ausbildung eines dinuklearen Strukturmotivs mit *head-to-tail*-verbrückendem Ligand wahrscheinlich.

Dies konnte von ELFFERDING bestätigt werden, der ebenfalls zeigen konnte, dass sich der gemischte Präkursor TiCl₂(NMe₂)₂ eignet, um die Liganden zweifach zu deprotonieren (*Schema 108*). Das Vorliegen eines dinuklearen Strukturmotivs konnte durch massenspektrometrische Untersuchungen (EI-MS) belegt werden.

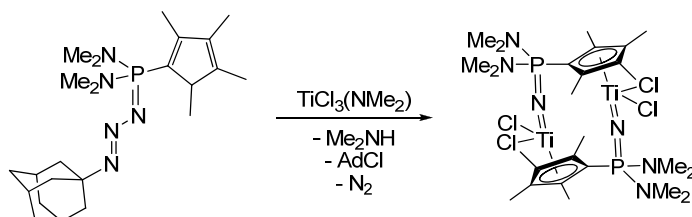


Schema 108: Darstellung von CpPN-Titanachlorido-Komplexen nach ELFFERDING (R = H, tBu).^[24]

Ein weiterer möglicher Zugang eröffnete sich durch die Umsetzung des Titanvorläufers TiCl(NMe₂)₃ mit stabilisierten Cyclopentadienylphosphaziden (*Schema 109*). Obwohl eine unselektive

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

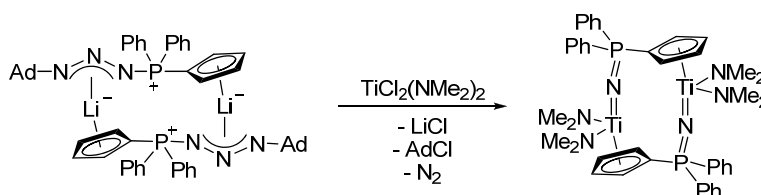
Reaktionsführung nachgewiesen wurde, gelang es ELFFERDING das Hauptprodukt selektiv aus THF zu kristallisieren und sowohl kristallographisch als auch NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.



Schema 109: Umsetzung eines stabilisierten Phosphazids mit $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ zu einem CpPN-Titanachlorido-Komplex.^[24]

Anhand von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung konnte gezeigt werden, dass die Reaktion unter Eliminierung des Adamantylfragmentes abläuft. Mit der Molekülstruktur der in *Schema 109* dargestellten Verbindung wurde zum ersten Mal ein Komplex dieser neuen Verbindungsklasse strukturell charakterisiert. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte, dass es sich wie erwartet nicht um einen mononuklearen Komplex, sondern um ein *head-to-tail*-verbrücktes dinukleares Strukturmotiv handelt, was bereits anhand von massenspektrometrischen Untersuchungen vermutet wurde. Dabei wird das Titanatom einerseits von dem Cp-Ring des CpPN-Liganden in einer η^5 -Koordination, andererseits von dem zweifach deprotonierten Stickstoffatom eines zweiten Liganden koordiniert. Der Ti-N-P-Winkel ist dabei nahe 180° , was auf einen erheblichen Mehrfachbindungsanteil der Ti-N-Bindung schließen lässt.

Um diese überraschende Reaktionssequenz zu nutzen, untersuchte ELFFERDING im Folgenden die Ausweitung der Synthesestrategie durch Umsetzung Alkalimetall-stabilsierter Phosphazide mit $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$. Durch Eliminierung von Lithiumchlorid (LiCl), Adamantylchlorid (AdCl) und Distickstoff (N_2) konnte der in *Schema 110* dargestellte Komplex selektiv synthetisiert und charakterisiert werden.



Schema 110: Umsetzung eines lithium-stabilisierten Phosphazids mit $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ zu einem CpPN-Titanamid-Komplex (Ad = Adamantyl).^[24]

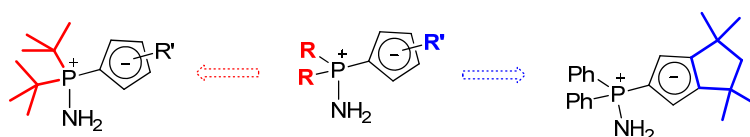
Die Grenzen dieser Methode konnten jedoch durch die unselektive Umsetzung des sterisch etwas anspruchsvolleren $[\text{K}\{\text{AdN}_3\text{-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}\}_2]$ mit $[\text{TiCl}_4(\text{thf})_2]$ aufgezeigt werden.

In Ermangelung der verblieben Zeit konnte ELFFERDING keinen selektiven Zugang zu CpPN-Zirkoniumkomplexen erarbeiten. Erste Testreaktionen zur Umsetzung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ oder $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ mit $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ verliefen unselektiv.

2 Aufgabenstellung

Die Arbeitsgruppe um STEPHAN zeigte, dass vor allem Phosponimido-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe mit sterisch anspruchsvollen Resten mit entsprechenden Aktivierungsreagenzien hochaktive Katalysatorsysteme bilden können. TRUFLANDIER *et al.* stellten durch theoretische Rechnungen eine strukturelle und elektronische Beziehung zwischen den *constrained-geometry*-Komplexsystemen der Cyclopentadienylsilylamido- (CpSiN^{2-}) und den Cyclopentadienylidenaminophosphoran-Komplexen (CpPN^{2-}) der Metalle der 4. Gruppe fest.^[25] Jedoch konnte durch erste Untersuchungen von ELFFERDING gezeigt werden, dass CpPN^{2-} -Komplexe des Titans aufgrund elektronischer und sterischer Aspekte dinukleare Struktur motive ausbilden.^[24]

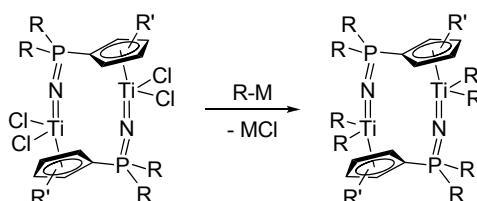
Auf Grundlage dieser Vorkenntnisse sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die von ELFFERDING entwickelte Synthesemethode zur Darstellung von CpPNH_2 -Liganden aufgegriffen und zur Entwicklung sterisch anspruchsvollerer Liganden angepasst werden. Die Einführung des sterischen Anspruchs sollte dabei sowohl durch geeignete Substituenten am Phosphoratom (*tert*-Butylgruppen) als auch am Cp-Ring ($\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$) erfolgen, um Einfluss auf die Struktur und die Reaktivität der resultierenden Metallkomplexe zu nehmen.



Schema 111: Geplante Modifizierung des sterischen Anspruchs am CpPNH_2 -Liganden.

Da bisher kein Zugang zu CpPN^{2-} -Komplexen der höheren Homologen des Titans erfolgreich ausgearbeitet werden konnte, sollten im Rahmen dieser Arbeit gängige Synthesemethoden zur Darstellung von Iminophosphoran-Komplexen des Zirkoniums und Hafniums auf das untersuchte CpPNH_2 -Ligandsystem übertragen werden.

Besonderer Fokus lag auf der Einführung der neuentwickelten Liganden in die Koordinationssphäre des Titans und der Charakterisierung der resultierenden Komplexe. Die Derivatisierung der dargestellten Verbindungen sollte evaluiert werden, um einen selektiven Zugang zu neuen Titan-Komplexen zu eröffnen.



Schema 112: Derivatisierung von synthetisierten CpPN -Titan-Komplexen ($R = \text{Alkyl}$).

Um die Vermutung zu untermauern, dass aus einem hohen sterischen Anspruch des Ligandengerüst eine hohe Polymerisationsaktivität resultiert, sollten die erhaltenen Komplexe in der Ethenhomopolymerisation getestet werden.

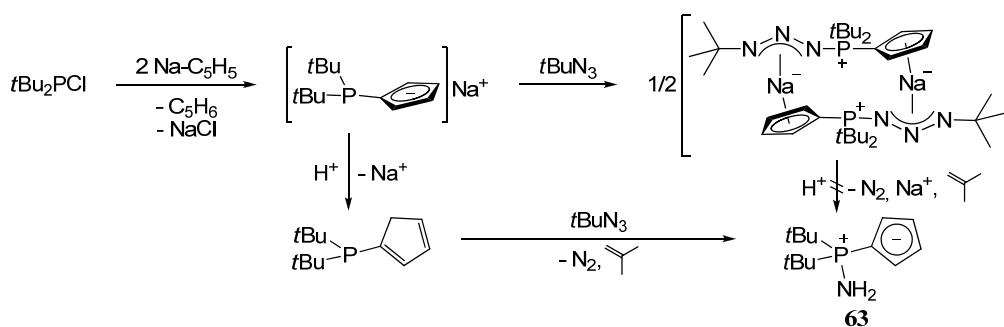
3 Diskussion eigener Ergebnisse

3.1 Synthese neuer Cyclopentadienylidenaminophosphorane

Die von ELFFERDING entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von Cyclopentadienylideniminophosphorane (CpPNH_2), wie z. B. $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (**62**) sollte im Rahmen dieser Arbeit auf die Synthese sterisch anspruchsvollerer Liganden übertragen werden.^[24] Es wurden zwei verschiedene synthetische Zugänge untersucht. Zum einen wurde für die Einführung des sterischen Anspruchs am Phosphoratom die von ELFFERDING beschriebene Route der Umsetzung eines am Cyclopentadienylfragment (Cp) unsubstituierten Cyclopentadienylphosphins mit *tert*-Butylazid unter Eliminierung von Distickstoff und Isobuten untersucht. Zum anderen wurde versucht eine selektive Reaktionsführung zur Darstellung des von PETROV *et al.* beschriebenen $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^\text{TM}$ zu entwickeln,^[26] um das Ligandenset um einen Liganden mit hohem sterischen Anspruch am Cp-Ring zu erweitern.

3.1.1 Einführung sterischen Anspruchs am Phosphoratom

Die Einführung von *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom wurde zuvor für die Darstellung des Cyclopentadienylidenphosphorans $\text{H}_3\text{C-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (**4**) beschrieben (s. Kap. II, 3.1.1). Die Anbindung eines Cp-Rings an das sterisch abgeschirmte *t*Bu₂P-Fragment wurde durch den Einsatz von zwei Äquivalenten Natriumcyclopentadienid (NaCp) ermöglicht. Das gebildete Phosphinocyclopentadienid wurde mit Methyljodid zum Phosphorylid umgesetzt. Eine ähnliche Strategie wurde auch zur Darstellung eines neuen Aminophosphorans untersucht. So zeigte ELFFERDING, dass metallierte Phosphinocyclopentadienide mit organischen Aziden metallstabilisierte Phosphazide bilden, welche nach Hydrolyse bzw. Methanolyse Distickstoff und, bei Verwendung eines Cyclopentadienylphosphin mit unsubstituierten Cp-Ring und *tert*-Butylazid, Isobuten eliminieren (s. *Schema 113*).^a



Schema 113: Syntheserouten zur Darstellung des Cyclopentadienylidenaminophosphorans **63**.

Dieser Strategie folgend wurde tBu_2PCl mit zwei Äquivalenten NaCp umgesetzt. Das entstandene $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{-PtBu}_2]$ wurde daraufhin mit *tert*-Butylazid umgesetzt. Nach der Zugabe von Methanol konnten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie vier Spezies mit chemischen Verschiebungen im Bereich von 20 bis 65 ppm nachgewiesen werden. Durch Veränderung der Reaktionsreihenfolge konnte die

^a ELFFERDING gelang u. a. die kristallographische Charakterisierung der Verbindungen $[\text{Li}\{\text{tBuN}_3\text{-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}]_2$ und $[\text{K}\{\text{AdN}_3\text{-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}\}]_2$, welche das in *Schema 113* gezeigte Koordinationsmuster aufweisen.^[24]

Selektivität jedoch deutlich erhöht werden. So wurde $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_4\text{-PtBu}_2]$ zunächst mit Methanol protoniert und dann mit *tert*-Butylazid zum gewünschten Cyclopentadienylidenaminophosphoran **63** umgesetzt, welches nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 47% isoliert werden konnte.

63 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum in C_6D_6 ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 54.4 ppm. Dies stellt gegenüber dem phenylsubstituierten **62** ($\delta_{\text{P}} = 24.1$ ppm) eine starke Tieffeldverschiebung dar. Die phosphorgebundenen *tert*-Butylgruppen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett bei 0.99 ppm mit einer $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten von 14.5 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden diese Gruppen bei 26.9 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz) beobachtet. Die Protonen des Cp-Rings werden im aromatischen Bereich als Multipletts im Bereich von 6.58 - 6.61 bzw. 6.89 - 6.92 ppm gefunden. Die phosphorgebundenen Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen und des Cp-Ringes werden bei 35.9 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 54.6$ Hz) bzw. 80.8 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 109.3$ Hz) beobachtet. Letzteres belegt das Vorliegen eines signifikanten Doppelbindungscharakters der P-C₁-Cp-Bindung.

Aus einer gesättigten Lösung von **63** in Hexan konnten bei -30 °C Einkristalle der Verbindung erhalten werden, die röntgenkristallographisch charakterisiert wurden.

63 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur der Verbindung im Festkörper ist in *Abbildung 27* gezeigt.

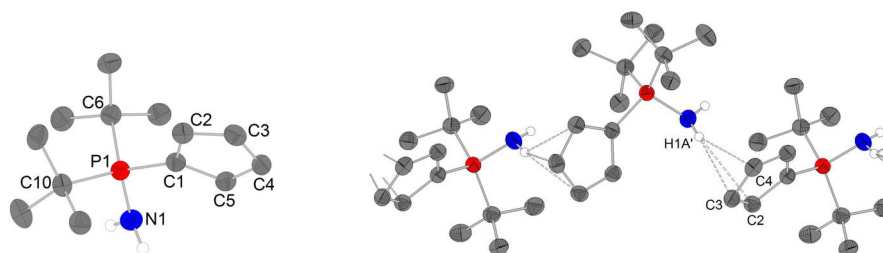


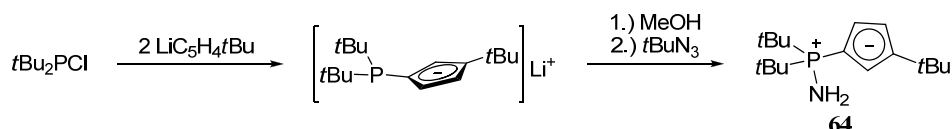
Abbildung 27: Molekülstruktur von 63 (links) und Darstellung der Ausbildung von Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: P1-C1, 1.738(1); P1-C6, 1.857(2); P1-C10, 1.861(1); P1-N1, 1.640(1); C1-C2, 1.426(2); C1-C5, 1.424(2); C2-C3, 1.386(2); C3-C4, 1.409(2); C4-C5, 1.384(2); $\text{Cp}^{\text{I}}_{\text{C}2,4}\text{-N1}^{\text{I}}$, 3.198(2); C1-P1-C6, 111.0(1); C1-P1-C10, 111.6(1); C1-P1-N1, 106.9(1); C6-P1-C10, 113.9(1); C6-P1-N1, 103.9(1); C10-P1-N1, 109.0(1).

Die P1-C1-Bindung zeugt mit einer Bindungslänge von 1.738(1) Å von hohem Doppelbindungsanteil. Sie liegt damit in der gleichen Größenordnung wie PETROV *et al.* sie für Cyclopentadienylidenaminophosphorane mit einem Substituenten am Stickstoffatom (CpPN^{R}) beobachteten (z. B. $d(\text{P-C}_{1\text{-Cp}}) = 1.735(2)$ Å in $\text{AdNH-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$).^[27] Im Vergleich zu den von ELFFERDING beschriebenen Aminophosphoranen $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (**62**, $d(\text{P-C}_{1\text{-Cp}}) = 1.719(2)$ Å)^[24] und $\text{H}_2\text{N-PMMe}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ ($d(\text{P-C}_{1\text{-Cp}}) = 1.725(6)$ Å) zeigt sich, dass mit Zunahme der Stabilisierung der positiven Partialladung am Phosphoratom durch elektronenreiche Substituenten eine Erhöhung der $\text{P}^{\delta+}\text{-Cp}^{\delta-}$ -Ladungsseparation und damit eine Erhöhung des aromatischen Charakters des Cp-Rings erfolgt (s. Kap. II, 3.1.1, *Tabelle 1*). Innerhalb des Cp-Rings werden in **63** identische Bindungslängen wie in den N-substituierten Aminophosphoranen von PETROV *et al.* gefunden.^[27] Die P1-N1-

Bindungslänge von 1.640(1) Å stimmt ebenso mit diesen Vergleichsverbindungen und den von ELFFERDING beschriebenen CpPNH₂-Verbindungen überein und befindet sich darüber hinaus in einem Bereich, der für andere Phosphor(V)-Amino-Verbindungen gefunden wurde (z. B. d(P-NH₂) = 1.628(1) - 1.641(1) Å in H₂N-P(*t*Bu)₂O).^[28]

Im Festkörper bildet **63** Ketten aus (vgl. *Abbildung 27*, rechts). Die Moleküle werden durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen einem Proton der Aminofunktion (H1A) und dem Cp-Ring (C2-4) verbunden. Dabei handelt es sich mit einem Abstand vom N1 zum geometrischen Mittelpunkt der drei Kohlenstoffatome C2-4 von etwa 3.2 Å um schwache, elektrostatische Wechselwirkungen.^[29] Die Protonen der Aminofunktion konnten in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden. Der Abstand von H1A' zu dem Centroid der drei Kohlenstoffatome C2-4 beträgt 2.373(2) Å.

Um eine Modifikation des Cp-Fragments vorzunehmen wurde in Anlehnung an die für **63** ausgearbeitete Synthese *t*Bu₂PCl mit zwei Äquivalenten Li-C₅H₄*t*Bu umgesetzt. Nach Zugabe von MeOH wurde mit *tert*-Butylazid zum Cyclopentadienylidenaminophosphoran **64** umgesetzt.



Schema 114: Darstellung von **64**.

Aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Cp^{*t*Bu}-Fragments war der Umsatz der nukleophilen Substitution am *t*Bu₂PCl nicht vollständig und die Ausbeute an **64** mit 12% gering.

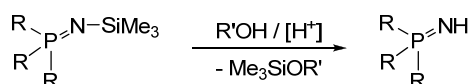
64 zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆ ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 53.4 ppm. Dies bedeutet nur eine geringe Abweichung zu **63**. Die Protonen der *tert*-Butylgruppen am Phosphoratom werden als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 0.90 ppm und einer ³J_{HP}-Kopplungskonstante von 14.4 Hz beobachtet. Die *tert*-Butylgruppe am Cp-Ring wird im ¹H-NMR-Spektrum bei 1.47 ppm, im ¹³C-NMR-Spektrum bei 32.7 ppm beobachtet. Für die Protonen des Cp-Rings werden, wie zu erwarten, drei verschiedene Signale beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum wird außerdem ein breites Signal bei 1.36 ppm mit einem Integral von zwei Protonen gefunden, welches den beiden NH₂-Protonen zugeordnet werden kann.

3.1.2 Einführung sterischen Anspruchs am Cp-Ring

Wie aus den Untersuchungsergebnissen der Gruppe um STEPHAN hervorgeht,^[30] hat der sterische Anspruch des Cp-Rings in Phosphonimido-Halbsandwich-Komplexen der Metalle der IV. Gruppe großen Einfluss auf die Aktivität dieser Präkatalysatoren in der Ethen-Homopolymerisation. Von PETROV *et al.* wurde mit dem Aminophosphoran H₂N-PPh₂-CpTM (**65**) ein Cyclopentadienylidenaminophosphoran mit hohem sterischen Anspruch am Cp-Ring beschrieben.^[27] Dieses wurde jedoch nicht gezielt hergestellt, sondern lediglich bei der Umkristallisation des trimethylsilylsubstituierten

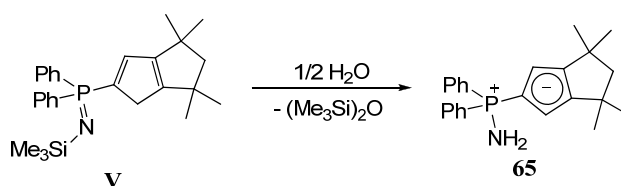
II. Kapitel - CpPN-Komplexe

Phosphazens $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{H}$ (**V**, *Schema 116*) aus feuchtem Acetonitril erhalten. Zur Darstellung von Iminophosphoranen wird häufig das entsprechende silylierte Derivat mit Alkoholen, oft unter Zusatz von katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure, desilyliert (vgl. *Schema 115*).^[14b, 31] Diesen Beschreibungen folgend, wurde **V** unter verschiedenen Bedingungen mit Methanol oder Wasser umgesetzt, um einen selektiven Zugang zu **65** auszuarbeiten.



Schema 115: Allgemeine Methode zur Desilylierung von Iminophosphoranen.^[14b, 31]

Es zeigte sich, dass weder ein Überschuss an Methanol noch von Wasser zu einer Spezies mit der beschriebenen chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum führten. Als mögliche Nebenreaktion wird ein zweiter nukleophiler Angriff des Wassers bzw. Methanol unter Substitution der H_2N -Funktion vermutet. Mit stöchiometrischen Mengen an Methanol in Toluol konnte ein sehr langsamer Umsatz festgestellt werden, jedoch traten auch dort Nebenreaktionen auf. Die Umsetzung von **V** mit stöchiometrischen Mengen an Wasser in Acetonitril verlief schließlich selektiv zu **65**. Letzterer konnte auf diese Weise in einer Ausbeute von 85% isoliert werden.



*Schema 116: Desilylierung des bekannten **V** zur Darstellung von **65**.*

Eine spektroskopische Charakterisierung bestätigte die zuvor von PETROV *et al.* berichteten Merkmale, darunter ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von 1.66 ppm und einem Integral von 12 Protonen, welches von den sechs Methylgruppen des annelierten Fünfrings herrührt, und einem breitem Signal mit einer chemischen Verschiebung von 2.16 ppm, welches den zwei Protonen der H_2N -Gruppe zugeordnet werden kann. Das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Rings wird als Dublett bei 83.8 ppm und einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante von 124.8 Hz beobachtet. Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 21.3 ppm gefunden.

3.2 Synthese und Charakterisierung von CpPN-Zirkonium-Komplexen

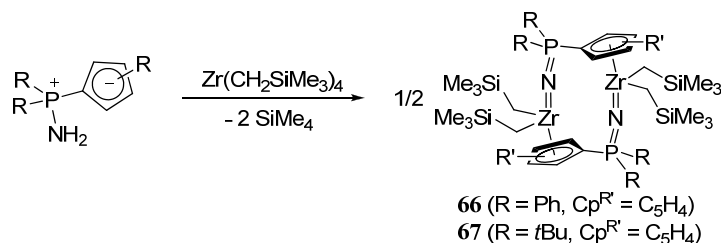
Nachdem von ELFFERDING nur wenige Untersuchungen zur Metallierung von CpPNH_2 -Liganden mit reaktiven Zirkonium-Vorläufern unternommen wurden (s. o.),^[24] wurde dieses Themengebiet im Rahmen dieser Arbeit erneut aufgegriffen und vertieft.

3.2.1 Darstellung von CpPN-Alkylkomplexen des Zirconiums

Als Ausgangsstoffe zur Synthese von Phosphonimido-Zirconiumalkyl-Komplexen wurden zumeist die Chlorido-Komplexe dargestellt und diese in nachfolgenden Reaktionen derivatisiert.^[19b, 20] Die Umsetzungen von Zirconiumtetrahalogenido-Vorläufern mit Lithiumphosphonimiden verliefen jedoch lediglich für eine Stöchiometrie von 1:3 selektiv,^[20] was ein Ausschlusskriterium dieser Salzmetathese-Strategie für das hier untersuchte Ligandsystem darstellt. Stattdessen wurde untersucht, ob der literaturbekannte Präkursor $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ selektiv unter Eliminierung von zwei Äquivalenten SiMe_4 mit einem Äquivalent eines CpPNH_2 -Liganden reagiert.

In einer Testumsetzung untersuchte ELFFERDING diese Reaktion in Toluol bei tiefen Temperaturen (-78°C). Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur konnte er mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine Vielzahl an Reaktionsprodukten nachweisen. Aus diesem Grund wurde nun untersucht, ob sich der Wechsel zu einem Lösungsmittel mit höherer Polarität positiv auf die Selektivität auswirkt. Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran gewählt, da sowohl die Löslichkeit des Vorläufers als auch des Liganden ausreichend hoch ist, um eine homogene Reaktionsführung zu gewährleisten.

Durch Zugabe der Aminophosphorane **62** und **63** bei tiefen Temperaturen zu einer Lösung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ in THF konnten die CpPN-Zirconiumalkylkomplexe **66** und **67** in selektiven Reaktionen unter zweifacher Deprotonierung des Aminophosphorans erhalten werden (Schema 117).



Schema 117: Umsetzung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit CpPNH_2 -Liganden.

Beide Verbindungen zeigen in ihren ^{31}P -NMR-Spektren ein scharfes Singulett mit einer chemischen Verschiebung von -9.1 ppm (**66**) bzw. 24.5 ppm (**67**). Gegenüber den freien Aminophosphoranen bedeutet dies eine Hochfeldverschiebung von jeweils etwa 30 ppm, was auf eine deutlich stärkere Abschirmung des Phosphoratoms schließen lässt. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Rings wird deutlich in den aromatischen Bereich verschoben bei 112.8 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 107.8$ Hz) bzw. 112.6 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 82.7$ Hz) gefunden. Sowohl die Tieffeldverschiebung als auch die deutlich verringerte $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante zeugt von einer Steigerung der $\text{P}^+\text{-Cp}^-$ -Ladungsseparation aufgrund der Koordination an das Zirconiumatom. Die positive Partialladung am Phosphoratom wird dabei von den *tert*-Butylgruppen besser stabilisiert, was die deutlich stärkere Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und dem benachbarten Kohlenstoffatom in **67** erklärt. Die Me_3Si -

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

Gruppen werden als scharfe Singulettts in dem erwarteten Bereich gefunden.^b Die Protonen der Me₃SiCH₂-Gruppen sind, wie schon für die CpPC-Zirconiumdialkylkomplexe **25-27** beobachtet wurde, diastereotop und erscheinen aus diesem Grund im ¹H-NMR-Spektrum als zwei Dubletts bei 0.14 und 0.29 ppm bzw. -0.01 und 0.67 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum wird für diese Gruppen jeweils nur ein Signal bei 47.3 bzw. 45.5 ppm beobachtet.

Von **66** konnte aus einer gesättigten Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Diethylether im Verhältnis 2:1 bei -30 °C eine Probe in einkristalliner Form erhalten und kristallographisch untersucht werden. Gleiches gelang für **67** durch langsames Abkühlen einer in der Hitze gesättigten Lösung in Toluol.

66 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit einer inversionssymmetrischen dinuklearen [CpPNZrR₂]₂-Einheit pro Elementarzelle. Eine Me₃Si-Gruppe der asymmetrischen Einheit ist in der Orientierung der Methylgruppen mit einer Besetzung von 52:48 fehlgeordnet. Da diese Fehlordnung keinen Einfluss auf wichtige strukturelle Parameter hat, wird diese im Folgenden außer Acht gelassen. **67** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit zwei identischen inversionssymmetrischen dinuklearen Einheiten pro Elementarzelle. Die Fehlordnung beider *tert*-Butylgruppen der asymmetrischen Einheit mit einer Besetzung von jeweils 70:30 hat keinen Einfluss auf wichtige strukturelle Parameter und wird im Folgenden ebenfalls außer Acht gelassen. Die Molekülstrukturen von **66** und **67** sind in *Abbildung 28* dargestellt.

In beiden Festkörperstrukturen wird ein dinukleares *head-to-tail*-Strukturmotiv verwirklicht, so dass ein Zirconiumatom von dem vollständig deprotonierten Stickstoffatom des einen und dem Cp-Ring eines zweiten Liganden koordiniert wird. Dieses wurde zuvor schon von ELFFERDING für CpPN²⁻-Komplexe des Titans beobachtet (s. o.). Aufgrund der sterischen Vorgaben des Strukturmotivs erfolgt die Koordination des Cp-Rings in einem unsymmetrischen η⁵-Bindungsmodus mit maximalen Bindungslängen-unterschieden zwischen dem Zirconiumatom und den Kohlenstoffatomen des Cp-Rings Δ_{max}d(Zr-C_{Cp}) von 0.08 Å bzw. 0.09 Å. Dieser rührt daher, dass das Zirconiumatom durch einen in der gleichen Ebene zum Cp-Ring liegenden Substituent am Phosphoratom leicht aus der idealen Position gedrängt wird. Die Wechselwirkung zwischen Zr1 und dem Centroid des Cp-Rings (d(Zr1-Cpⁱ) = 2.288(3) bzw. 2.293(1) Å) ist ähnlich stark wie in Verbindungen der generellen Formel [Zr{N=PR₃}(Cp^R)X₂].^c Die P-C_{1-Cp}-Bindungslängen sind gegenüber dem freien Aminophosphoranen deutlich elongiert (z. B. d(P-C_{1-Cp}) = 1.805(2) Å in **67** vs. 1.738(1) Å in **63**), was auf eine deutliche Steigerung des aromatischen Charakters des Cp-Rings hindeutet und damit die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen unterstützen. Die Zr-N-Bindung weist mit 1.956(5) bzw.

^b δ_H(SiMe₃) = 0.07 ppm (**66**), 0.30 ppm (**67**); vgl. δ_H(SiMe₃) = 0.18 ppm ([Zr(Cp₂)(CH₂SiMe₃)₂]),^[32] 0.28 ppm ([Zr(C₅H₄SiMe₃)(CH₂SiMe₃)₃]).^[33]

^c d(Zr-Cpⁱ) = 2.257(3) Å, d(Zr-N) = 1.951(2) Å für R = *t*Bu, Cp^R = C₅H₄, X = Bn,^[19a] d(Zr-Cpⁱ) = 2.230(4) Å, d(Zr-N) = 1.902(5) Å für R = *t*Bu, Cp^R = C₅H₄, X = Cl,^[19b] d(Zr-Cpⁱ) = 2.281(7) Å, d(Zr-N) = 1.926(7) Å für R = *i*Pr, Cp^R = C₅Me₄, X = Cl.^[19b]

1.934(2) Å eine Länge auf, die in einem Bereich liegt, der für Zirkonium-Komplexe mit einem monoanionischen Iminophosphoran-Liganden beobachtet wurde.^d Im Vergleich zu der Verbindung $[\text{Zr}\{\text{N-PPh}_2\text{-O}\}\text{Cp}_2]_2$ ($d(\text{Zr-N}) = 2.017(2) / 2.030(2) \text{ Å}$), welche ebenfalls einen *head-to-tail*-verbrückenden dianionischen P(V)-Liganden besitzt, ist die hier beobachtete Zr-N-Bindung deutlich kürzer.

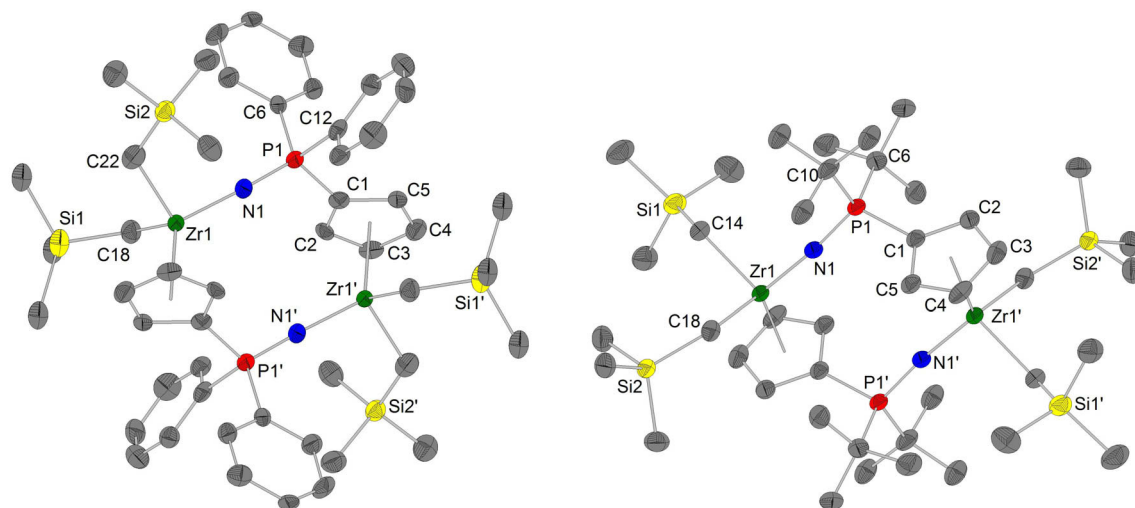


Abbildung 28: Festkörperstrukturen von **66** (links) und **67** (rechts). Zur besseren Übersicht ist nur eine Position einer fehlgeordneten $\text{Me}_3\text{Si-}$ ($\text{Lig1N}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$) bzw. beider *t*Bu-Gruppen ($\text{Lig2N}\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$) dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **66**: Zr1-Cpⁱ, 2.288(3); Zr1-N1, 1.956(5); Zr1-C18, 2.240(7); Zr1-C22, 2.234(6); P1-N1, 1.572(6); P1-C1, 1.786(6); P1-C6, 1.816(7); P1-C12, 1.804(7); C1-C2, 1.407(9); C1-C5, 1.442(8); C2-C3, 1.391(8); C3-C4, 1.424(10); C4-C5, 1.395(8); Zr1-N1-P1, 174.2(4); C1-P1-C6, 102.2(3); C1-P1-N1, 116.5(3); C2-C1-P1-N1, 54.2(7). **67**: Zr1-Cpⁱ, 2.293(1); Zr1-N1, 1.934(2); Zr1-C14, 2.264(2); Zr1-C18, 2.272(2); P1-N1, 1.582(2); P1-C1, 1.805(2); P1-C6, 1.867(2); P1-C10, 1.873(2); C1-C2, 1.423(3); C1-C5, 1.425(3); C2-C3, 1.393(4); C3-C4, 1.403(4); C4-C5, 1.395(3); Zr1-N1-P1, 168.8(1); C1-P1-C10, 103.2(1); C1-P1-N1, 112.2(1); C5-C1-P1-N1, 43.5(2).

Für Zirkonium-Imido-Komplexe wurden jedoch deutlich kürzere Zr-N-Abstände im Bereich von 1.846(2) bis 1.888(2) Å gefunden.^[36] Dennoch weist der Zr1-N1-P1-Winkel von 174.2(4)° bzw. 168.8(1)° auf einen signifikanten Dreifachbindungsanteil und ein sp-hybridisiertes Stickstoffatom hin. Die P-N-Bindung ist in beiden Verbindungen deutlich gegenüber den freien Aminophosphoranen verkürzt (z. B. $d(\text{P-N}) = 1.572(6) \text{ Å}$ in **66** vs. $1.642(2) \text{ Å}$ in **62**), befindet sich aber im Bereich von monoanionischen Iminophosphoran-Liganden in Zr-Komplexen (z. B. $d(\text{P-N}) = 1.592(2) \text{ Å}$ in $[\text{Zr}\{\text{N=P}t\text{Bu}_3\}(\text{Cp})(\text{Bn}_2)]$).^[19a] Die strukturellen Daten belegen das in den Schemata angedeutete $1\sigma, 1\pi$ -Donorvermögen der dianionischen CpPN²⁻-Liganden in den $[\text{P=N=Zr}]$ -Fragmenten.

Unter den gleichen Bedingungen misslang die Darstellung einer analogen Verbindung mit dem Aminophosphoran **65**. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie konnte eine unselektive Reaktion zu vier verschiedenen Spezies in der Reaktionslösung festgestellt werden. Als Ursache für diesen Befund kann der größere sterische Anspruch des Liganden angeführt werden. Dieser verhindert eine

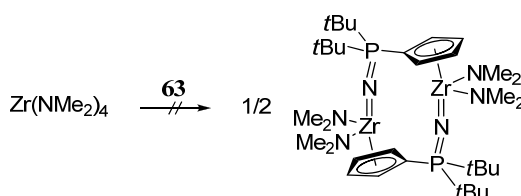
^d z. B. $d(\text{Zr-N}) = 1.951(2) \text{ Å}$ in $[\text{Zr}\{\text{N-PPh}_3\}\text{Cl}_3(\text{NH-PPh}_3)_2]$,^[34] $d(\text{Zr-N}) = 1.945(2) / 1.945(2) \text{ Å}$ in $[\text{Zr}_2\{\text{N-PMe}_3\}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-N-PMe}_3)_2(\mu\text{-NH-PMe}_3)]$,^[35] vgl.^c

Präkoordination des formal anionischen Cp-Fragments, welche vermutlich erst bei höheren Temperaturen stattfindet, so dass vermehrt Nebenreaktionen ablaufen können.

3.2.2 Versuch der Darstellung von CpPN-Amidokomplexen des Zirconiums

Für das CpPN^R-Ligandsystem konnte ELFFERDING zeigen,^[24] dass ausgehend von Amido-Komplexen des Zirconiums durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan die Darstellung von Chlorido-Spezies möglich ist. STEPHAN *et al.* zeigten außerdem die Nützlichkeit der Amineliminierungsroute zur Darstellung von Phosphonimido-Komplexen des Zirconiums.^[19a]

Das Aminophosphoran **63** wurde mit Zr(NMe₂)₄ in THF bei tiefen Temperaturen (-78 °C) in THF umgesetzt. Dabei geschah die Zugabe des Liganden sehr langsam, um eine selektive Reaktion zu ermöglichen. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde allerdings eine unselektive Reaktion zu mindestens fünf Reaktionsprodukten beobachtet.



Schema 118: Umsetzung von Zr(NMe₂)₄ mit Aminophosphoran **63**.

Ein selektiver Zugang zu *P*-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Amido-Komplexen des Zirconiums konnte nicht gefunden und ausgearbeitet werden. Da ELFFERDING zeigen konnte, dass die Umsetzung von [ZrCl₂(NMe₂)₂(thf)₂] mit **62** ebenfalls unselektiv verläuft,^[24] wurde auf Versuche zur Darstellung von Chlorido-Spezies nach dieser Methode verzichtet.

3.3 Synthese und Charakterisierung von CpPN-Titan-Komplexen

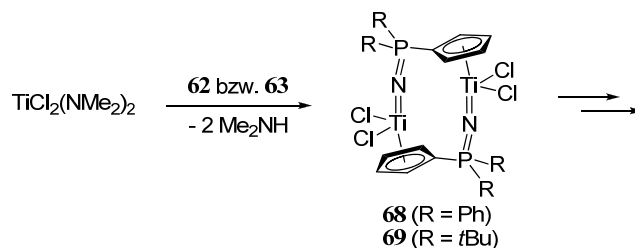
In zahlreichen Publikationen konnte die Gruppe um STEPHAN zeigen, dass Phosphonimido-Komplexe in Verbindung mit geeigneten Aktivierungsreagenzien hochaktive Ethenpolymerisationskatalysatoren bilden.^[14b, 18, 20, 30] Durch geschickte Variation der Substituenten am Phosphoratom und am Cp-Ring konnte eine Einstellungbarkeit der Reaktivität erreicht werden. Erste Untersuchungen zur Verbrückung der Cp- und Phosphorimidoeinheit wurden ebenfalls von STEPHAN *et al.* unternommen.^[18] In der eigenen Arbeitsgruppe konnte ELFFERDING erste erfolgreiche Umsetzungen von reaktiven Titan-Vorläufern mit CpPNH₂-Liganden erreichen.^[24] Im Rahmen dieser Arbeit wurden die von ELFFERDING entwickelten Synthesestrategien von HEINZER aufgegriffen, evaluiert und weiterentwickelt.^[37]

3.3.1 Darstellung von CpPN-Chloridokomplexen des Titans

ELFFERDING zeigte, dass der gemischtsubstituierte Titanvorläufer TiCl₂(NMe₂)₂ ein geeignetes Reagenz zur Metallierung von CpPNH₂-Liganden ist.^[24] Aus diesem Grund wurde versucht, diese Synthesestrategie auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen *P*-Cyclopentadienyliden-aminophosphorane **63-65** zu übertragen.

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

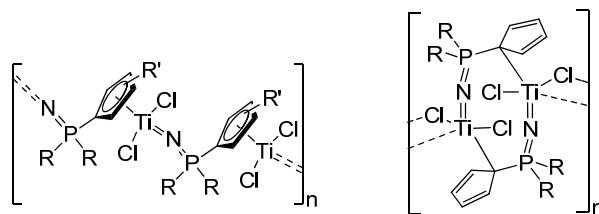
Die Umsetzung von **63-65** mit $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ erfolgte in THF bei 0 °C. Während der Reaktion fiel jeweils ein gelber Feststoff aus, der abgetrennt und getrocknet wurde. Die Reaktionsprodukte aller drei Umsetzungen erwiesen sich jedoch als sehr schwer löslich in allen gängigen Laborlösungsmitteln. Das Produkt der Umsetzung von $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit dem Aminophosphoran **63** (Schema 119) konnte lediglich mittels Elementaranalyse charakterisiert werden. Ein sicherer Beweis für die selektive Darstellung einer zu der von ELFFERDING erstmals dargestellten Verbindung **68** analogen Spezies konnte jedoch durch die Derivatisierung zu einer löslichen Alkylspezies (vgl. 3.3.2) erbracht werden.



Schema 119: Darstellung des von ELFFERDING beschriebenen CpPN-Titanachlorido-Komplex **68** und der neuen Spezies **69**.^[24]

Der Nachweis der analogen Verbindungen mit den Liganden **64** und **65** konnte nicht erfolgen. Der isolierte gelbe Feststoff aus der Umsetzung von **64** mit $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ zeigte im ^{31}P -NMR-Spektrum vier Signale. Das Reaktionsprodukt der Umsetzung von **65** entzog sich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit einer Charakterisierung in Lösung. Hinweise auf die Bildung einer zu **69** analogen Verbindung ergab jedoch die Elementaranalyse. Eine Derivatisierung zu löslicheren Verbindungen gelang nicht.

Als Erklärung für die Schwerlöslichkeit der Verbindungen kann die Ausbildung von polymeren Strukturen dienen. Die Verbrückung zu polymeren oder oligomeren Einheiten kann einerseits durch den Liganden in einem *head-to-tail*-Strukturmotiv erfolgen, andererseits ist die Ausbildung von Chlorido-verbrückten Einheiten unter Verminderung der Haptizität des Cp-Rings möglich (vgl. Schema 120).



Schema 120: Mögliche Konstitutionen oligomerer oder polymerer Einheiten von CpPN-Komplexen.

Wie unter 3.3.2 beschrieben wird, gelang es durch Umsetzung der unlöslichen Verbindung **69** mit vier Äquivalenten $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ eine lösliche Alkylverbindung darzustellen. Gleiches misslang mit der analogen Spezies mit dem Aminophosphoran **65** (vgl. unten). Aufgrund dieser Erkenntnis lassen sich Überlegungen anstellen, wonach für **68** eine Chlorido-verbrückte polymere Struktur angenommen werden kann, in der das dinukleare Strukturmotiv als Einheit vorhanden ist und durch Einführung der

sterisch anspruchsvollen Me_3SiCH_2 -Gruppen polymere Strukturen aufgebrochen werden. Im Falle der analogen Verbindung mit Ligand **65** käme eine Struktur in Frage, welche nicht über das dinukleare Strukturmotiv verfügt und so eine Umorganisation der Liganden am Titan erfolgen müsste.

ELFFERDING konnte die dinukleare Struktur der Verbindung **VI** (Abbildung 29) aufklären und damit den ersten Vertreter dieser neuen Stoffklasse strukturell charakterisieren.^[24] Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die Struktur des von ELFFERDING erstmalig beschriebenen **68** röntgenkristallographisch zu untersuchen. Geeignete Einkristalle der Verbindung wurden aus einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Pentan im Verhältnis 2:1 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

68 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem inversionssymmetrischen dinuklearen Strukturmotiv und zwei Molekülen THF pro Elementarzelle.

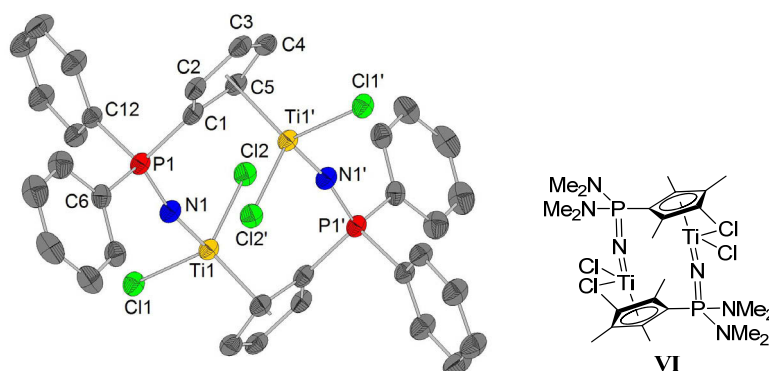


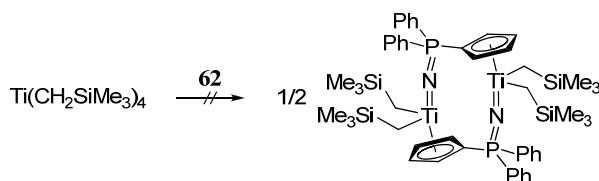
Abbildung 29: Festkörperstruktur von **68** (links) und das von ELFFERDING kristallographisch charakterisierte Beispiel eines CpPN-Titankomplexes **VI** (rechts). Zur besseren Übersicht sind die zwei in der Elementarzelle enthaltenen THF-Moleküle nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Ti1-Cpⁱ, 2.084(1); Ti1-N1, 1.760(2); Ti1-Cl1, 2.296(1); Ti1-Cl2, 2.291(1); P1-N1, 1.593(3); P1-C1, 1.784(3); P1-C6, 1.796(3); P1-C12, 1.803(3); C1-C2, 1.426(4); C1-C5, 1.424(4); C2-C3, 1.394(4); C3-C4, 1.418(4); C4-C5, 1.394(4); Ti1-N1-P1, 165.8(2); C1-P1-C12, 103.7(1); C1-P1-N1, 111.9(1).

Es wird das zu den CpPN-Zirkoniumalkylkomplexen **66** und **67** sowie zu der Titanspezies **VI** analoge *head-to-tail*-Strukturmotiv verwirklicht, so dass ein Titanatom von der Imidogruppe des einen und dem Cp-Ring eines zweiten Liganden koordiniert wird. Die Koordinationssphäre des Titanatoms lässt sich als verzerrtes Tetraeder beschreiben. Dabei weichen die Winkel zum Teil deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab. So ist der Cl1-Ti1-Cl2-Winkel mit $101.9(1)^\circ$ deutlich spitzer und damit im Bereich, der für Verbindungen der generellen Form $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PR}_3\}(\text{Cp}^{\text{R}^i})\text{Cl}_2]$ ($\angle(\text{Cl-Ti-Cl}) = 100.7(1)^\circ - 103.7(1)^\circ$) gefunden wurde.^[30] Der größte Wert wird für den Cpⁱ-Ti1'-N1'-Winkel ($121.7(1)^\circ$) beobachtet, was auf die strukturellen Vorgaben des dinuklearen Strukturmotivs zurückzuführen ist. Der Cp-Ring koordiniert in einer leicht verzerrten η^5 -Weise an das Titanatom. Der Bindungsabstand zwischen dem Centroid des Cp-Rings Cpⁱ und dem Titanatom Ti1 von 2.084(1) Å liegt an der oberen Grenze des Bereichs, der für Verbindungen der generellen Form $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PR}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ ($d(\text{Cp}^i\text{-Ti}) = 2.064(2) - 2.079(3) \text{ Å}$)^[30] beobachtet wurde und unterscheidet sich nur marginal von dem von ELFFERDING für **V** gefundenen Wert (2.090(3) Å).^[24] Die Ti-Cl-

Bindungslängen liegen mit Werten von 2.296(1) und 2.291(1) Å ebenfalls im Bereich zuvor untersuchter Komplexe (z. B. $d(\text{Ti}-\text{Cl}) = 2.737(6) - 2.306(1) \text{ Å}$ in $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PR}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)).^[5-6] Die Ti1-N1-Bindung besitzt eine Länge von 1.760(2) Å und befindet sich damit in dem Bereich, der für nicht verbrückte Iminophosphoran-Halbsandwich-Komplexe des Titans beschrieben wurde ($d(\text{Ti}-\text{N}) = 1.746(3) - 1.780(10) \text{ Å}$).^[5-6, 30] Im Vergleich zu Titan-Imido-Halbsandwich-Komplexen kann kein signifikanter Bindungslängenunterschied festgestellt werden. So zeigt die von JOHNSON *et al.* vorgestellte Verbindung $[\text{Ti}\{\text{N}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NH}-2,6-\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)(\text{OPMe}_3)]$ eine Titan-Imido-Bindung von 1.752(8) Å.^[38] Die ebenfalls vorhandene Titan-Amido-Bindung besitzt eine Länge von 1.975(9) Å und ist damit signifikant länger. Somit kann das in **68** vorliegende Stickstoffatom als Imido-analoger Ligand aufgefasst werden. Der P1-N1-Ti1-Bindungswinkel von 165.8(2)° lässt darüber hinaus auf einen erheblichen Dreifachbindungsanteil schließen. Aufgrund der zweifachen Deprotonierung der H₂N-Gruppe des freien Liganden ist die P-N-Bindung in **68** etwas verkürzt ($d(\text{P1}-\text{N1}) = 1.593(3) \text{ Å}$). Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen die für Komplexe des Typs $[\text{Ti}\{\text{N}=\text{PR}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2]$ ($d(\text{P}-\text{N}) = 1.593(10) - 1.616(3) \text{ Å}$)^[30] gemacht wurden. Die Koordination des Cp-Rings an das LEWIS-saure Titanatom resultiert in einer Verlängerung der P1-C1-Bindung im Vergleich zum freien Aminophosphoran **62** ($d(\text{P1}-\text{C1}) = 1.784(3) \text{ vs. } 1.719(2) \text{ Å}$) und damit einer erhöhten P⁺-Cp⁻-Ladungsseparation.

3.3.2 Darstellung von CpPN-Alkylkomplexen des Titans

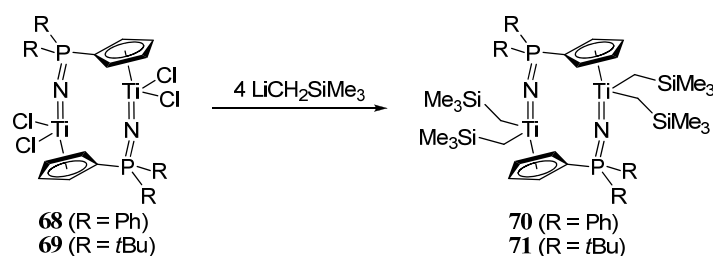
Aufgrund der positiven Erfahrungen der Umsetzung von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit CpPNH₂-Liganden in THF wurde diese Synthesestrategie ebenfalls auf das leichtere Homologe Titan angewendet. Jedoch zeigte sich, dass die Umsetzungen von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit den untersuchten Liganden keine einheitlichen Reaktionsprodukte hervorbrachten.



Schema 121: Umsetzung von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit dem Aminophosphoran **62**.

Aus diesem Grund wurde untersucht, ob sich die Derivatisierung der erhaltenen Chloridospezies **68** und **69** zur Darstellung von Alkylspezies eignet. Die Umsetzungen von **68** und **69** mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ erfolgte in THF bei -78 °C (Schema 122). Für beide Umsetzungen wurden mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie selektive Reaktionen beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Produktes mit Hexan konnten die Verbindungen **70** und **71** in guten Ausbeuten von 68% bzw. 86% erhalten werden.

II. Kapitel - CpPN-Komplexe



Schema 122: Darstellung der CpPN-Titandialkylkomplexe **70** und **71**.

70 und **71** zeigen in ihren ^{31}P -NMR-Spektren im Vergleich zu den freien Aminophosphoranen hochfeldverschobene Signale. Dabei beträgt die Hochfeldverschiebung für **70** ($\delta_{\text{P}} = 12.8$ ppm) etwa 11 ppm, für **71** ($\delta_{\text{P}} = 23.5$ ppm) 30 ppm gegenüber dem freien Aminophosphoran. Der Wert, der für **71** gefunden wurde, liegt damit im gleichen Bereich, der für die analoge Zirkonium-Alkylverbindung **67** gefunden wurde. Der Wert der ^{31}P -NMR-Resonanz von **70** weicht hingegen deutlich von der seines Zirkonium-Analogons **66** ($\delta_{\text{P}} = -9.1$ ppm) ab. Im Protonenspektrum der Verbindungen werden die Me_3Si -Gruppen als scharfe Singulets bei 0.00 (**70**) bzw. 0.28 ppm (**71**) beobachtet. Die diastereotopen Protonen der Trimethylsilylmethylgruppen erscheinen als jeweils zwei Dubletts bei 0.83 und 1.23 ppm bzw. 0.73 und 1.41 ppm und erscheinen im Vergleich zu den analogen Zr-Verbindungen wie zu erwarten etwas tieffeldverschoben.^e Das Kohlenstoffatom in 1-Position des Cp-Rings von **70** wird als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 111.8 ppm und einer $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von 111.6 Hz im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet, was im Vergleich zu Aminophosphoran **62** eine deutliche Tieffeldverschiebung in den aromatischen Bereich und eine Verringerung der Kopplungskonstante bedeutet.^f

Von **70** und **71** konnten jeweils aus einer gesättigten Lösung in Hexan bei -30°C Einkristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. **70** und **71** kristallisieren jeweils in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer inversionssymmetrischen dinuklearen Einheit pro Elementarzelle. In beiden Molekülstrukturen wird das bekannte *head-to-tail*-Strukturmotiv verwirklicht (vgl. *Abbildung 30*).

Die Titanatome sind verzerrt tetraedrisch von ihren Liganden umgeben. Dabei weichen die C-Ti-C- und N-Ti-C-Winkel deutlich nach unten vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Abweichung tritt in beiden Strukturen am deutlichsten für den Winkel zwischen beiden Alkylresten zutage. Dieser beträgt $98.9(1)^\circ$ bzw. $96.8(1)^\circ$, was jedoch schon zuvor in einem Iminophosphoran-Halbsandwich-Titan-Komplexe beobachtet wurde (vgl. $\angle(\text{C-Ti-C}) = 97.3(1)^\circ$ in $[\text{Ti}\{\text{N=PPh}_3\}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$).^[30] Erneut zeigt der $\text{Cp}^{\text{i}}\text{-Ti=N}$ -Winkel die größte Abweichung nach oben, was auf die strukturellen Vorgaben des dinuklearen Strukturmotivs zurückgeführt werden kann.

^e Vgl. $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3) = 2.48$ ppm ($\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$) vs. 1.18 ppm ($\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$).^[32]

^f Eine Auflösung des Signals des Kohlenstoffatoms in 1-Position des Cp-Rings in **71** im ^{13}C -NMR-Spektrum gelang aufgrund eines geringen Verhältnisses von Signal zu Rauschen nicht.

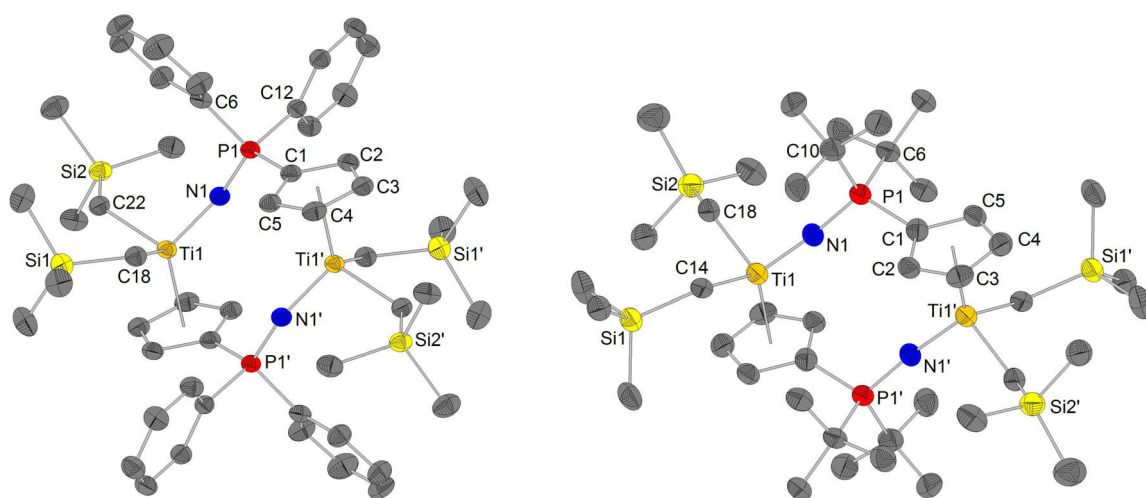
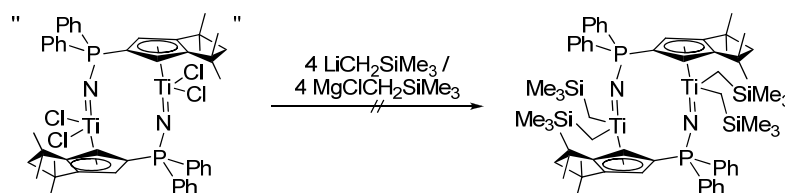


Abbildung 30: Festkörperstruktur von **70** (links) und **71** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **70**: Ti1-Cpⁱ, 2.121(1); Ti1-N1, 1.812(2); Ti1-C18, 2.133(2); Ti1-C22, 2.114(2); P1-N1, 1.571(2); P1-C1, 1.789(2); P1-C6, 1.815(2); P1-C12, 1.807(2); C1-C2, 1.425(3); C1-C5, 1.418(3); C2-C3, 1.392(3); C3-C4, 1.410(3); C4-C5, 1.405(3); Ti1-N1-P1, 151.2(1); C1-P1-C12, 105.8(1); C1-P1-N1, 116.0(1). **71**: Ti1-Cpⁱ, 2.121(2); Ti1-N1, 1.801(3); Ti1-C14, 2.140(4); Ti1-C18, 2.130(3); P1-N1, 1.586(3); P1-C1, 1.804(4); P1-C6, 1.861(4); P1-C10, 1.865(4); C1-C2, 1.413(5); C1-C5, 1.426(5); C2-C3, 1.401(5); C3-C4, 1.411(5); C4-C5, 1.389(5); Ti1-N1-P1, 172.0(2); C1-P1-C10, 102.6(2); C1-P1-N1, 113.4(2).

Die Wechselwirkung zwischen Cp-Ring und Titanatom erfolgt in einer leicht verzerrten η^5 -Koordination, welche mit einer Cpⁱ-Ti-Bindungslänge von je 2.121(2) Å etwas schwächer als in dem dinuklearen Chloridokomplex **68** (2.084(1) Å) und in [Ti{N=PPh₃}(C₅H₅)(CH₂SiMe₃)₂] (2.098(2) Å) ist. Die längere Bindung im Vergleich zu [Ti{N=PPh₃}(C₅H₅)(CH₂SiMe₃)₂] kann auf das gespannte Ligandensystem zurückgeführt werden. Der Vergleich mit **68** zeigt deutlich die verminderte LEWIS-Acidität des Titanatoms in **70** bzw. **71** aufgrund der elektronenreichen Alkylreste. Dies wird weiterhin durch längere Ti-N-Bindungen von 1.812(2) bzw. 1.801(3) Å bestätigt, die damit etwas länger sind als in der Methylverbindung [Ti{N=P*t*Bu₂-CH₂CH=CHCH₂-C₅H₄}Me₂] (d(Ti-N) 1.786(4) Å)^[18] mit einem chelatisierenden Phosphonimid-Cp-Ligand. Im Vergleich zu einer Imido-Titan-Bindung sind die Ti-N-Bindungen deutlich verlängert (z. B. d(Ti-N) = 1.727(2) Å in [Ti{N*t*Bu}(C₅Me₅)(CH₂SiMe₃)pyr]).^[39] Die P-N-Bindungen von 1.571(2) bzw. 1.586(3) Å zeugen von einem etwas höherem Doppelbindungsanteil als in der Dichloridoverbindung **68** (d(P-N) = 1.593(3) Å). Die P-C_{1-Cp}-Bindungslängen weisen gegenüber den freien Aminophosphanen **62** bzw. **63** eine deutliche Verlängerung auf. In **70** zeigt diese Bindung jedoch eine mit der entsprechenden Dichloridospezies **68** vergleichbare Länge, so dass trotz der geringeren LEWIS-Acidität des [Zr(CH₂SiMe₃)₂]-Fragment ein monoanionischer Cp-Ring und eine monoanionische Phosphonimido-Funktion vorliegen.

Eine analoge Umsetzung des unlöslichen Produkts aus der Reaktion von TiCl₂(NMe₂)₂ mit dem Aminophosphan **65** mit LiCH₂SiMe₃ zu einer löslichen Alkylspezies gelang nicht. Stattdessen konnte lediglich eine unselektive Reaktion beobachtet werden. Auch der Wechsel zu einem weniger reaktiven Reagenz wie der GRIGNARD-Verbindung ClMgCH₂SiMe₃ erzielte nicht den erwünschten Erfolg.

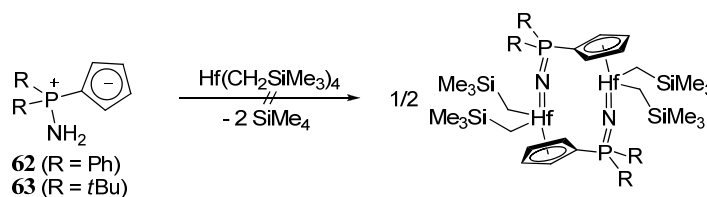


Schema 123: Umsetzung einer unlöslichen CpPN-Chloridospezies mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ und $\text{ClMgCH}_2\text{SiMe}_3$.

Wie oben erwähnt, liegt es nahe die geringe Löslichkeit der Chlorido-Spezies auf das Vorliegen von oligomeren oder polymeren Strukturen zurückzuführen. Die Tatsache, dass eine Derivatisierung der nahezu unlöslichen Dichloridospezies **69** gelang, nicht jedoch die analoge Umsetzung mit dem Liganden **65** lässt vermuten, dass die Verknüpfung der polymeren Einheiten unterschiedlich erfolgt und damit unterschiedliche Ergebnisse in der Derivatisierung resultieren.

3.4 Versuch der Synthese von CpPN-Hafnium-Komplexen

Von Phosphonimido-Komplexen des Hafniums sind weit weniger Beispiele beschrieben worden als für seine leichteren Homologen.^[22] Clusterähnliche Phosphonimido-Komplexe des Hafniums wurden von der Gruppe um DEHNICKE beschrieben.^[8] Ihnen gelang außerdem die Darstellung des homoleptischen Komplexes $[\text{Hf}\{\text{N}=\text{PPh}_3\}_4]$.^[21] ALHOMAIDAN *et al.* entwickelten verschiedene Synthesemethoden und zeigten, dass die Amineliminierung einen begrenzten Zugangsweg zu Phosphonimido-Hafnium-Komplexen bietet.^[22] Da im vorangegangenen Kapitel über Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe festgestellt werden konnte, dass die für CpPC-Zirkoniumalkyl-Komplexe erarbeiteten Synthesemethoden auf Hafniumalkyl-Komplexe übertragbar sind, wurde versucht, die erfolgreichen Synthesestrategien zur Darstellung von Iminophosphoran-Zirkonium-Komplexe auf Hafnium zu übertragen.

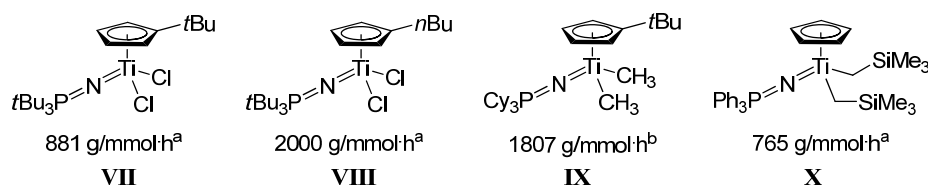


Schema 124: Versuch der Darstellung von Phosphonimido-Alkylkomplexen des Hafniums.

So wurde $\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ analog zu der Darstellung der Zirkoniumdialkylkomplexe **66** und **67** in THF bei -78°C mit den Aminophosphoranen **62** und **63** umgesetzt. Die Reaktion mit **62** resultierte in der Bildung von fünf Reaktionsprodukten, die mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Mit dem sterisch etwas anspruchsvolleren **63** wurde eine etwas selektivere Reaktion zu zwei Reaktionsprodukten beobachtet. Eine Trennung beider Spezies gelang nicht. Als Erklärung für die unselektiven Reaktionsverläufe kann die höhere Hf-C-Bindungsstärke im Vergleich zu der Zr-C-Bindung herangezogen werden,^[40] aufgrund derer eine Reaktion unter Alkaneliminierung erst bei höherer Temperatur erfolgt. Bei diesen Temperaturen können jedoch vermehrt Nebenreaktionen ablaufen und so die Selektivität mindern.

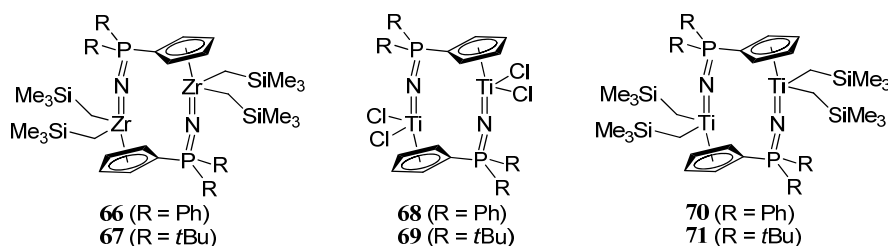
3.5 Anwendung von CpPN-Komplexen in der Ethen-Homopolymerisation

Die Untersuchungen der Polymerisationsaktivität von Phosphonimido-Komplexen mit Metallen der vierten Gruppe von STEPHAN *et al.* bewiesen das große Potential dieser Verbindungsklasse als Präkatalysatoren in der Ethenpolymerisation (vgl. *Schema 125*).^[30] Aus diesem Grund sollten die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten dinuklearen CpPN-Titan- und -Zirkoniumkomplexe ersten Testreihen unterzogen werden um ihr Potential als Polymerisationskatalysatoren zu evaluieren.



Schema 125: Ausgewählte Phosphonimido-Titankomplexe und ihre Aktivität in der Ethenpolymerisation nach STEPHAN et al. (Bedingungen: 25 °C, 1 Atm C₂H₄, 5 min; a) MAO (500 eq); b) [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (2 eq)).^[30]

Die Polymerisationsexperimente wurden in Glasautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 50 mL durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden den Literaturbedingungen angepasst um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen. Darum wurden die Polymerisation bei 25 °C und einer Präkatalysatormenge von 10 µmol durchgeführt. Der Ethendruck wurde auf 2 bar eingestellt. Zur Aktivierung der Präkatalysatoren wurde zum einen 1000 eq MAO ([Al]/[M] = 500) oder aber 2 eq [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] ([B]/[M] = 1) eingesetzt. In *Schema 126* sind die in der Katalyse untersuchten CpPN-Komplexe gezeigt.

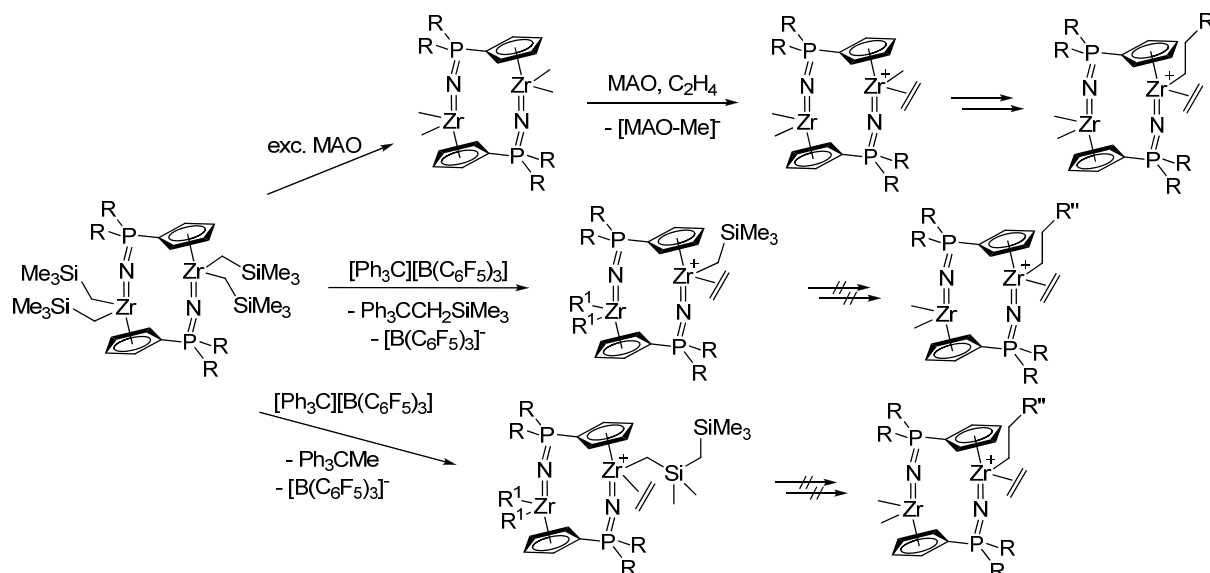


Schema 126: In der Ethenpolymerisation eingesetzte CpPN-Metallkomplexe.

In *Tabelle 13* sind die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente zusammengefasst. Aus diesen ist ersichtlich, dass in Einzelfällen moderate Polymerisationsaktivitäten ermittelt wurden, wenngleich meist nur geringe Aktivitäten zu beobachten waren. Die Aktivität hängt für alle CpPN-Zirkonium- und -Titan-Komplexe stark von der Methode der Aktivierung ab, wobei die CpPN-Zirkonium-Komplexe deutlich höhere Aktivitäten als die analogen Titanspezies zeigten. So wurden für alle Alkyl-Spezies deutlich höhere Aktivitäten durch die Aktivierung mit MAO erreicht als bei Versuchen mit dem Cokatalysator [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] zu beobachten waren. Als Ursache dafür kann eine *in-situ*-Überführung der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylmethylgruppen der Alkylspezies in Methylgruppen durch das MAO angenommen werden (*Schema 127*, oben). Eine dieser Methylgruppen kann daraufhin abstrahiert werden, woraus eine polymerisationsaktive kationische Spezies folgt. Die zweite Methylgruppe verbleibt am Metallatom und wird im ersten

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

Kettenwachstumsschritt auf das angelagerte Olefin übertragen. Die Aktivierung mit $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ resultiert dagegen in einer Abstraktion einer Me_3SiCH_2 -Gruppe (mitte). Eine weitere Möglichkeit ist die von ELFFERDING für den Cokatalysator $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ beobachtete Abstraktion einer Methylgruppe eines Me_3SiCH_2 -Fragments, welches daraufhin an einer Ligandumlagerung teilnimmt (unten). In beiden Fällen verbleibt am Metall ein sterisch anspruchsvoller Ligand, welcher nur langsam an das koordinierte Olefin addiert.



Schema 127: Polymerisations- und Abbruchreaktionen der CpPN-Zirkoniumkomplex-katalysierten Ethenpolymerisation.

Die Aktivierung der CpPN-Titanchlorido-Komplexe erfolgte ausschließlich mit MAO. Es wurden zwei verschiedene Reaktionsführungen der Aktivierung untersucht. So wurden die Präkatalysatoren einerseits vor der Injektion in den Autoklaven mit MAO versetzt (Nr. 5 und 6 in *Tabelle 13*) andererseits in den mit einer MAO-Lösung beschickten Autoklaven injiziert (Nr. 7 und 8).

Die Aktivierung der Komplexe außerhalb des Reaktors resultierte in einer Verfärbung der zunächst farblosen Komplexlösungen zu braun (Komplex **68**) bzw. blau (**69**). Dies lässt auf eine Reduktion der Komplexe des vierwertigen Titans und damit einer Katalysatordeaktivierung schließen. Die mit diesen Katalysatorlösungen erhaltenen Polymerisationsaktivitäten sind gering. Die Aktivierung der Präkatalysatoren durch MAO im Reaktor (Nr. 7 und 8) resultierte in einer dramatischen Aktivitätssteigerung, die jedoch weiterhin nur als moderat einzustufen ist. Es konnte allerdings festgestellt werden, dass auch bei dieser Reaktionsführung eine langsame Verfärbung der Reaktionslösung eintrat. Dies lässt auf eine Konkurrenz von Polymerisations- und Reduktionsreaktion schließen.

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

Tabelle 13: Ermittelte Polymerisationsaktivitäten von CpPN-Komplexe.

Nr.	Präkatalysator	Zeit /min	Ausbeute /mg	Aktivität /g/mmol·h·bar
1	Zr-Dialkylkomplex 66 ^a	30	97	9.7
2	Zr-Dialkylkomplex 67 ^a	30	58	5.8
3	Zr-Dialkylkomplex 66 ^b	30	594	57.5
4	Zr-Dialkylkomplex 67 ^b	30	563	57.1
5	Ti-Dichloridokomplex 68 ^c	30	52	4.6
6	Ti-Dichloridokomplex 69 ^c	30	87	8.0
7	Ti-Dichloridokomplex 68 ^b	30	281	28.2
8	Ti-Dichloridokomplex 69 ^b	30	178	17.8
9	Ti-Dialkylkomplex 70 ^a	30	37	3.7
10	Ti-Dialkylkomplex 71 ^a	30	12	1.2
11	Ti-Dialkylkomplex 70 ^b	30	97	9.5
12	Ti-Dialkylkomplex 71 ^b	30	53	5.2

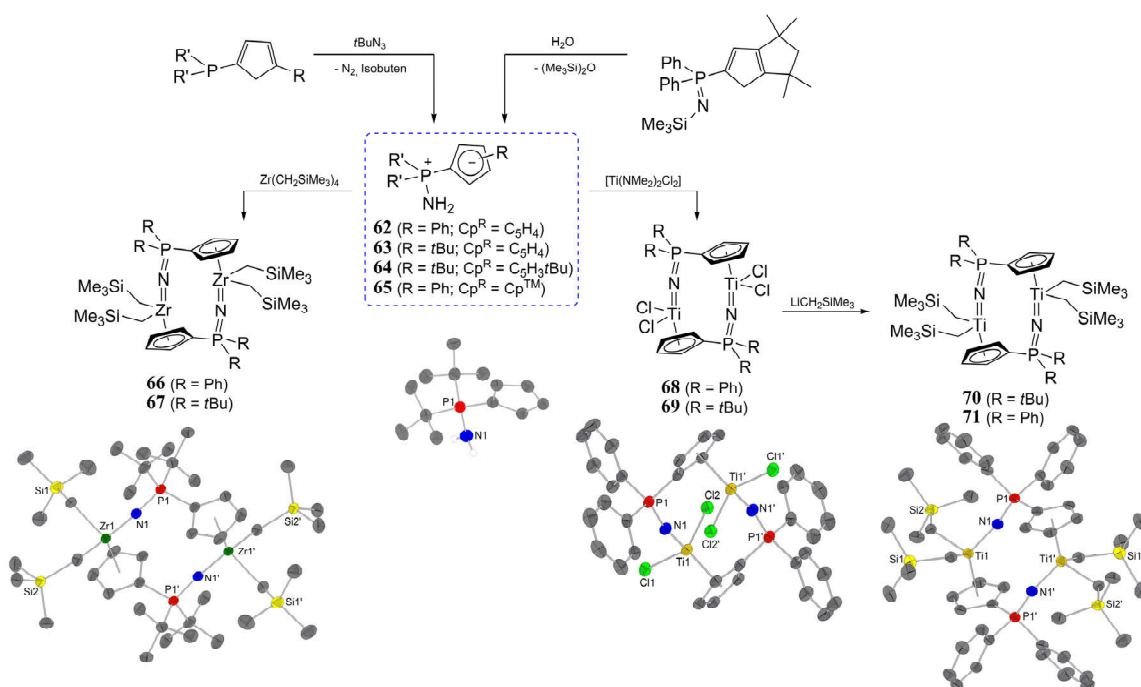
Reaktionsbedingungen: 25 °C, 2 bar C₂H₄; ^{a)} 2 eq [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], 500 eq Al*i*Bu₃, Toluol; ^{b)} 1000 eq MAO, Toluol; ^{c)} MAO und Präkatalysatoren gemeinsam in MAO aufgenommen (s. Text).

Ein eindeutiger Trend der Aktivitätssteigerung durch sterisch anspruchsvolle Reste am Phosphoratom des Liganden lässt sich anhand dieser Ergebnisse nicht erkennen. Bei den mit MAO aktivierten Zirkoniumkomplexen wird keine Abhängigkeit vom Liganden beobachtet. Die Titanalkylkomplexe hingegen zeigen eine leichte Abhängigkeit. So ist der *tert*-butylsubstituierte Komplex **71** durch Aktivierung mit MAO etwas aktiver als der phenylsubstituierte **70**. Diese Reihenfolge kehrt sich bei der Aktivierung mit [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] jedoch um. Für borataktivierte Zirkoniumkomplexe wird der gegensätzliche Trend gefunden.

Als weitere Abbruchreaktionen lassen sich Kettenübertragungen zwischen beiden Metallatomen des dinuklearen Komplexes und β -Wasserstoffeliminierung nicht ausschließen. Um weitere Erkenntnisse über das katalytische Potential dieser Verbindungsklasse zu gewinnen, sollten andere, in der Literatur für Phosphonimidokomplexe bisher nicht angewendete, Cokatalysatoren getestet werden und die Polymerisationsbedingungen angepasst werden.

4 Zusammenfassung der Untersuchungen zu CpPN-Komplexen

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit Cyclopentadienyliden-aminophosphoran-Liganden (CpPNH₂) und ihren Komplexen mit Metallen der 4. Gruppe. Da gezeigt werden konnte, dass ein hoher sterischer Anspruch sowohl der Phosphonimido-Funktion als auch des Cp-Rings entscheidend für eine hohe Aktivität der Metallkomplexe in der Ethenpolymerisation ist, sollte das bereits bekannte Ligandenset um Verbindungen mit hohem sterischen Anspruch am Phosphoratom und am Cp-Ring erweitert werden. Mit den Aminophosphoranen **63** und **64** wurden nach der etablierten Synthesemethode zwei neue Liganden mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten am Phosphoratom dargestellt und charakterisiert. Außerdem konnte eine reproduzierbare Synthesevorschrift für das von PETROV beschriebene **65** mit hohem sterischen Anspruch am Cp-Ring ausgearbeitet werden.



Es gelang, sowohl das bekannte *P*-phenylsubstituierte Aminophosphoran **62** als auch **63** durch Reaktion mit Zr(CH₂SiMe₃)₄ in THF zu metallieren. Die Festkörperstrukturen der CpPN-Zirkoniumdialkylkomplexe **66** und **67** bewiesen, dass aufgrund der hohen Elektronendichte am Stickstoffatom keine chelatisierende Koordination des Liganden erfolgt. Stattdessen wird ein dinukleares Strukturmotiv ausgebildet, in dem der CpPN-Ligand in einem *head-to-tail*-Modus zwischen zwei Zirkoniumatomen verbrückt. Die nahezu lineare Zr-N-P-Anordnung beweist einen hohen Mehrfachbindungsanteil der Zr-N-Bindung und die Wirkung des R₃P=N²⁻-Fragments als 1σ,2π-Liganden. Die Erschließung eines Zugangs zu CpPN-Zirkoniumamido- oder -chloridospezies scheiterte an unselektiven Reaktionen.

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

Analog zu der von ELFFERDING erstmals beschriebenen Titandichlorido-Verbindung **68**, welche im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisiert werden konnte, gelang es durch Umsetzung mit $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ das zweifach deprotonierte Aminophosphoran **63** in die Koordinationssphäre von Titan einzuführen. Der Titandichloridokomplex **69** konnte aufgrund seiner schlechten Löslichkeit lediglich elementaranalytisch charakterisiert werden. Der indirekte Beweis für die Darstellung der Verbindungen gelang durch die Derivatisierung der Chlorido-Komplexe zu den löslicheren Alkyl-Verbindungen **70** und **71**, welche vollständig charakterisiert werden konnten. Für die strukturell charakterisierten CpPN-Titankomplexe konnten analog zu den Zirkonium-Verbindungen dinukleare Struktur motive beobachtet werden. Die Dargestellten CpPN-Titan- und Zirkoniumkomplexe wurden unter literaturanalogen Bedingungen als Präkatalysatoren in der Ethenpolymerisation eingesetzt. Versuche zur Übertragung der entwickelten Syntheserouten auf das höhere Homologe Hafnium blieben aufgrund unselektiver Reaktionen erfolglos.

5 Beschreibung der Experimente

5.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

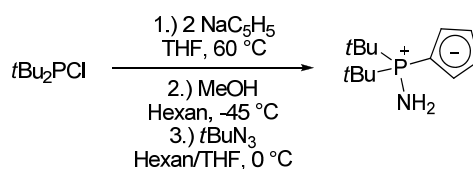
Angaben zu allgemeinen Arbeits- und Analysemethoden wurden in Kap. II, 5.1. gegeben.

5.1.1 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt (vgl. Kap. II, 5.1.6): $t\text{BuN}_3$,^[41] $\text{Me}_3\text{SiN-PPH}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{H}$,^[26] $\text{H}_2\text{N-PPH}_2\text{-C}_5\text{H}_4$,^[24] $[\text{ZrCl}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{thf})_2]$,^[42] $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$,^[43] $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$,^[42b] $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$,^[44] $\text{ClMgCH}_2\text{SiMe}_3\text{-Lösung}$.^[45]

5.2 Darstellung von *P*-Cyclopentadienylidenaminophosphoranen

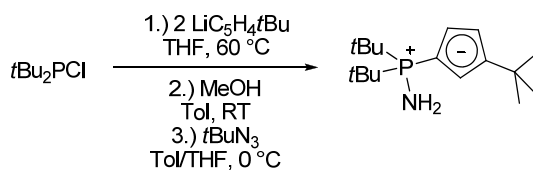
5.2.1 Darstellung von $\text{H}_2\text{N-P}t\text{Bu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (63)



3.00 g NaC_5H_5 (34.1 mmol, 2.05 eq) wurden in 50 mL THF gelöst und langsam mit 3.00 g $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ (16.6 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde für 16 h auf 60°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Hexan aufgenommen, auf -45°C gekühlt und mit 0.8 mL MeOH (19.7 mmol, 1.19 eq) versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde über Celite[®] filtriert, mit 20 mL Hexan nachgewaschen und das Filtrat mit 30 mL THF verdünnt. Es wurde auf 0°C gekühlt und mit 1.70 g $t\text{BuN}_3$ (17.1 mmol, 1.03 eq) versetzt. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der leicht rötliche Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Nach Filtrieren und Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als beiger Feststoff erhalten.

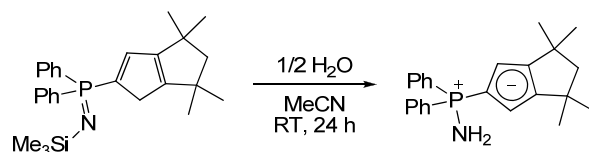
Einkristalle konnten aus einer Lösung in Hexan bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 1.78 g (7.90 mmol, 48%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.99$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.5$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.79 (bs, 2 H, PNH_2), 6.58-6.61 (m, 2 H, 2,5/3,4- C_5H_4), 6.89-6.92 (m, 2 H, 2,5/3,4- C_5H_4) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.9$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.9 (d, $^1J_{\text{HP}} = 54.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 80.8 (d, $^1J_{\text{HP}} = 109.3$ Hz, 1- C_5H_4), 113.1 (d, $^{2/3}J_{\text{HP}} = 16.8$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4), 114.7 (d, $^{2/3}J_{\text{HP}} = 14.1$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 54.4$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NP}$, 225.31 g/mol; ber.(gef.): C, 69.30 (69.20); H, 10.74 (10.94); N, 6.22 (6.43). **HR-ESI-MS:** $m/z = 226.1718$; ber. für $[\text{X}+\text{H}]^+$, 226.1719.

5.2.2 Darstellung von $\text{H}_2\text{N-P}^t\text{Bu}_2\text{-C}_5\text{H}_3^t\text{Bu}$ (64)

1.09 g $\text{LiC}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$ (8.51 mmol, 2.00 eq) wurden in 20 mL THF gelöst und langsam mit 0.77 g $t\text{Bu}_2\text{PCl}$ (4.25 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde für 16 h auf 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen und mit 0.69 mL MeOH (17.0 mmol, 4.00 eq) versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde über Celite® filtriert, mit 5 mL Toluol nachgewaschen und das Filtrat mit 5 mL THF verdünnt. Es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.84 g $t\text{BuN}_3$ (8.5 mmol, 2.00 eq) versetzt. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der bräunliche Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Nach Filtrieren und Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.14 g (0.50 mmol, 12%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.90 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 14.4 Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.36 (bs, 2 H, PNH_2), 1.74 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.33 - 6.34 (m, 1 H, 2/3/5- C_5H_3), 6.48 - 6.51 (m, 1 H, 2/3/5- C_5H_3), 6.82 - 6.84 (m, 1 H, 2/3/5- C_5H_3) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 26.9 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 1.5 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.9 (d, $^1J_{\text{HP}}$ = 54.6 Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 109.0 (d, $^{2/3}J_{\text{HP}}$ = 14.5 Hz, 2/3/5- C_5H_3), 111.2 (d, $^{2/3}J_{\text{HP}}$ = 16.3 Hz, 2/3/5- C_5H_3), 114.6 (d, $^{2/3}J_{\text{HP}}$ = 13.5 Hz, 2/3/5- C_5H_3) ppm (aufgrund geringer Intensität wurden die Signale der quartären Kohlenstoffe des Cp-Rings nicht beobachtet). **$^{31}\text{P-NMR}$** (121.5 MHz, C_6D_6): δ = 53.4 ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NP}$, 281.42 g/mol; ber.(gef.): C, 72.56 (72.16); H, 11.46 (11.56); N, 4.98 (5.21). **HR-EI-MS:** 70 eV, m/z (%) = 281.2282 (36); 282.2304 (8).

5.2.3 Darstellung von $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ 

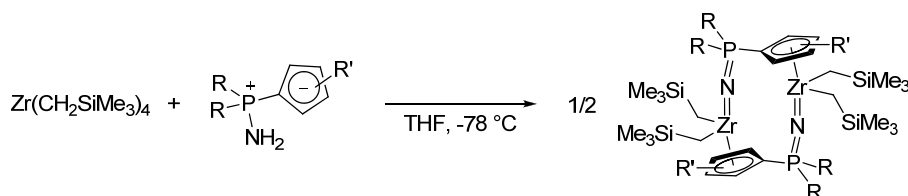
1.20 g $\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{H}$ (2.77 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.51 mL einer Lösung von H_2O in Acetonitril (4.9 w%, 1.34 mmol, 0.50 eq) versetzt. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in 8 mL Pentan suspendiert. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit 5 mL Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.85 g (2.35 mmol, 85%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.66 (s, 12 H, CMe_2), 2.16 (bs, 2 H, NH_2), 2.42 (s, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 6.09 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 3.4 Hz, 2 H, C_5H_2), 6.89-7.00 (m, 6 H, $m,p\text{-Ph}$), 7.49-7.56 (m, 4 H, $o\text{-Ph}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 33.2 (s, CMe_2), 39.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 1.9 Hz, CMe_2), 64.9 (s, $\text{CH}_2(\text{CMe}_2)_2$), 83.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 124.8 Hz, 1-Cp), 104.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 17.5 Hz,

2,5-*Cp*), 131.2 (d, $^1J_{CP} = 102.8$ Hz, *ipso-Ph*), 131.8 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, *p-Ph*), 132.5 (d, $^2J_{CP} = 10.8$ Hz, *o-Ph*), 146.1 (d, $^3J_{CP} = 19.0$ Hz, 3,4-*Cp*) ppm (Die Resonanz der Kohlenstoffatome in *meta*-Position der Phenylringe wird vom Lösungsmittelsignal überlagert und kann nicht exakt bestimmt werden). ^{31}P -NMR (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.3$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NP}$, 361.46 g/mol; ber.(gef.): C, 79.75 (79.19); H, 7.81 (7.79); N, 3.88 (4.39). **HR-ESI-MS:** $m/z = 362.2026$; ber. für $[\text{X}+\text{H}]^+$, 362.2032.

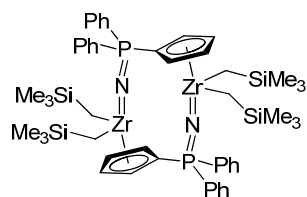
5.3 Synthese von *P*-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexen des Zirconiums

5.3.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{N-PR}_2\text{-Cp}^{\text{R}'}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$



$\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ wurde in THF gelöst, auf -78°C gekühlt und langsam mit einer Lösung des Cyclopentadienylidenaminophosphorans in THF versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der Rückstand ausgiebig getrocknet um Spuren von THF zu entfernen. Der Rückstand wurde in wenig Hexan aufgenommen, der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ (66)



$\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (700 mg, 1.59 mmol, 1.00 eq, in 10 mL THF); $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (420 mg, 1.58 mmol, 0.99 eq, in 8 mL THF).

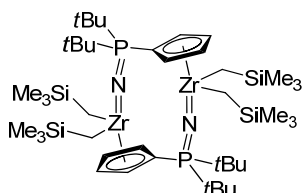
Die Zielverbindung wurde als gelbbraunes Pulver erhalten. Dieses ist mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich dagegen in Toluol und THF.

Einkristalle konnten aus einer Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Et_2O im Verhältnis 2:1 bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 270 mg (0.26 mmol, 32%). ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.07$ (s, 18 H, SiMe_3), 0.14 (d, $^2J_{HH} = 11.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.27 (d, $^2J_{HH} = 11.3$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 6.56-6.59 (m, 2 H, 2,5/3,4- C_5H_4), 6.66-6.69 (m, 2 H, 2,5/3,4- C_5H_4), 7.12-7.14 (m, 6 H, *m,p-Ph*), 7.74 - 7.82 (m, 4 H, *o-Ph*) ppm. ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.4$ (s, SiMe_3), 47.3 (s, CH_2SiMe_3), 112.8 (d, $^1J_{CP} = 107.8$ Hz, 1- C_5H_4), 114.6 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.3$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4), 115.1 (d, $^{2/3}J_{CP} = 11.6$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4), 128.5 (d, $^3J_{CP} = 12.4$ Hz, *m-Ph*), 131.6 (d, $^4J_{CP} = 2.8$ Hz, *p-Ph*), 132.4

(d, $^2J_{CP} = 10.5$ Hz, *o-Ph*), 135.2 (d, $^1J_{CP} = 102.0$ Hz, *ipso-Ph*) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -9.1$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{Zr}_2$, 1057.86 g/mol; ber.(gef.): C, 56.77 (55.88); H, 6.86 (6.50); N, 2.65 (3.11).

$[\text{Zr}\{\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ (67)



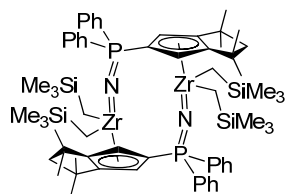
$\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (700 mg, 1.59 mmol, 1.00 eq, in 10 mL THF); $\text{H}_2\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (350 mg, 1.55 mmol, 0.98 eq, in 8 mL THF).

Die Zielverbindung wurde als gelbbraunes Pulver erhalten. Dieses ist mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich dagegen in Toluol und THF.

Einkristalle konnten aus einer heißgesättigten Lösung in Toluol durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 370 mg (0.38 mmol, 48%). $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.01$ (d, $^2J_{HH} = 11.4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 0.30 (s, 18 H, SiMe_3), 0.67 (d, $^2J_{HH} = 11.5$ Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$ / $\text{CH}_a\text{H}_b\text{SiMe}_3$), 1.19 (d, $^3J_{HP} = 14.2$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.51-6.54 (m, 2 H, 2,5/3,4- C_5H_4), 6.60-6.63 (m, 2 H, 2,5/3,4- C_5H_4) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 3.7$ (s, SiMe_3), 28.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.3 (d, $^1J_{CP} = 59.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 45.5 (s, CH_2SiMe_3), 112.6 (d, $^1J_{CP} = 82.7$ Hz, 1- C_5H_4), 113.0 (d, $^{2/3}J_{CP} = 9.4$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4), 114.9 (d, $^{2/3}J_{CP} = 8.3$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.5$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{42}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{Zr}_2$, 977.90 g/mol; ber.(gef.): C, 51.59 (50.28); H, 9.07 (8.96); N, 2.86 (3.06).

Versuch der Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$

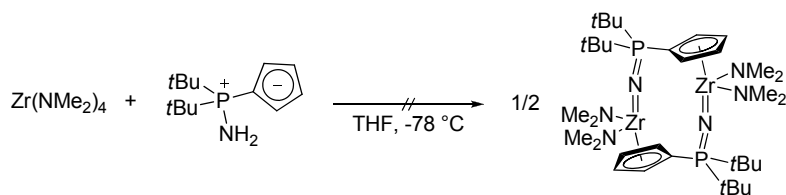


$\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (90 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq, in 4 mL THF); $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ (70 mg, 0.19 mmol, 0.95 eq, in 3 mL THF).

Durch Reaktionskontrolle mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie wurde eine unselektive Reaktion nachgewiesen werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, THF): $\delta = -12.5, -12.2, -11.9, -11.2$ ppm.

5.3.2 Versuch der Darstellung von $[\text{Zr}\{\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{NMe}_2)_2]_2$



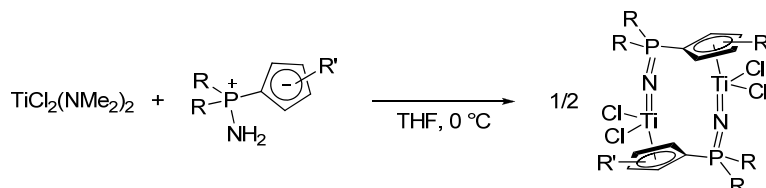
115 mg $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ (0.44 mmol, 1.00 eq) wurden in 5 mL THF gelöst, auf -78°C gekühlt und langsam mit einer Lösung von 99 mg $\text{H}_2\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (0.44 mmol, 1.00 eq) in 5 mL THF versetzt. Es

wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte eine sehr unselektive Reaktion nachgewiesen werden.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF): $\delta = 16.2, 18.4, 20.2, 21.5, 23.2$ ppm.

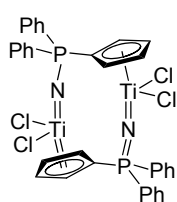
5.4 Synthese von *P*-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexen des Titans

5.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N-PR}_2\text{-Cp}^{\text{R}'}\}\text{Cl}_2]_2$



Analog zu der von ELFFERDING ausgearbeiteten Synthese wurden $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ in THF gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer Lösung des Cyclopentadienylidenaminophosphorans in THF versetzt. Es wurde 16 h gerührt und währenddessen auf Raumtemperatur erwärmt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert mit THF und Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

$[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Cl}_2]_2$ (68)



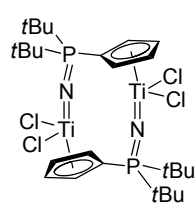
$\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (0.90 g, 4.36 mmol, 1.00 eq, in 8 mL THF); $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (1.16 g, 4.37 mmol, 1.00 eq, in 3 mL THF).

Die Zielverbindung wurde als gelbes Pulver erhalten. Dieses ist unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwer löslich in Et_2O , THF, Acetonitril und Dichlormethan, jedoch mäßig löslich in Pyridin.

Geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Pentan im Verhältnis 2:1 bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 1.18 g (1.54 mmol, 71%). ^1H -NMR (300.1 MHz, pyr-d_5): $\delta = 6.84 - 6.85$ (m, 4 H, 2,5/3,4- C_5H_4), 7.29 - 7.39 (m, 6 H, *m,p-Ph*), 8.41 - 8.47 (m, 4 H, *o-Ph*) ppm. ^{13}C -NMR (75.5 MHz, pyr-d_5): $\delta = 90.7$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 123.5$ Hz, 1- C_5H_4), 115.0 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 18.6$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4), 117.6 (d, $^{2/3}J_{\text{CP}} = 16.6$ Hz, 2,5/3,4- C_5H_4), 128.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, *m-Ph*), 132.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, *p-Ph*), 133.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102.9$ Hz, *ipso-Ph*), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz, *o-Ph*) ppm. ^{31}P -NMR (101.3 MHz, pyr-d_5): $\delta = 17.1$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_2$, 764.10 g/mol; ber.(gef.): C, 53.44 (53.40); H, 3.69 (3.74); N, 3.67 (3.72).

[Ti{N-PtBu₂-C₅H₄}Cl₂]₂ (69)

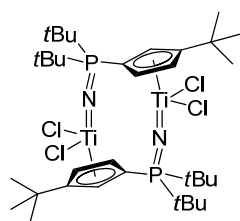


TiCl₂(NMe₂)₂ (0.82 g, 3.97 mmol, 1.00 eq, in 10 mL THF); H₂N-PtBu₂-C₅H₄ (0.90 g, 3.99 mmol, 1.01 eq, in 5 mL THF).

Die Zielverbindung wurde als gelbbraunes Pulver erhalten. Es ist bei Raumtemperatur unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. In heißem Pyridin erfolgt Zersetzung zu unbekannten Zersetzungsprodukten.

Ausbeute: 1.25 g (1.83 mmol, 92%). **Elementaranalyse:** C₂₆H₄₄Cl₄N₂P₂Ti₂, 684.14 g/mol; ber.(gef.): C, 45.65 (46.49); H, 6.48 (7.02); N, 4.09 (4.16).

Versuch der Darstellung von [Ti{N-PtBu₂-C₅H₃tBu}Cl₂]₂

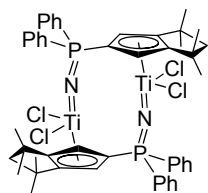


TiCl₂(NMe₂)₂ (73 mg, 0.35 mmol, 1.00 eq, in 8 mL THF); H₂N-PtBu₂-C₅H₃tBu (99 mg, 0.35 mmol, 1.01 eq, in 2 mL THF).

Es wurde ein gelbes Pulver erhalten, welches sich als unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln erwies. Eine Suspension der Substanz in C₆D₆ bewies das Vorliegen von mindestens vier verschiedenen Spezies.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 34.9, 35.2, 36.1, 37.3 ppm.

Versuch der Darstellung von [Ti{N-PPh₂-CpTM}Cl₂]₂

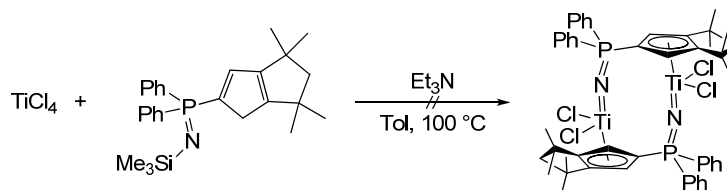


TiCl₂(NMe₂)₂ (60 mg, 0.29 mmol, 1.00 eq, in 4 mL THF); H₂N-PPh₂-CpTM (100 mg, 0.28 mmol, 0.95 eq, in 3 mL THF).

Das erhaltene gelbe Pulver erwies sich als unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Eine Elementaranalyse gab jedoch starke Hinweise auf das gewünschte Reaktionsprodukt.

Ausbeute: 80 mg (0.08 mmol, 57%). **Elementaranalyse:** C₄₈H₅₂Cl₄N₂P₂Ti₂, 956.43 g/mol; ber.(gef.): C, 60.28 (60.06); H, 5.48 (5.64); N, 2.93 (3.29).

5.4.2 Versuch der Darstellung von [Ti{N-PPh₂-CpTM}Cl₂]₂ über Me₃SiCl- und HCl-Eliminierung

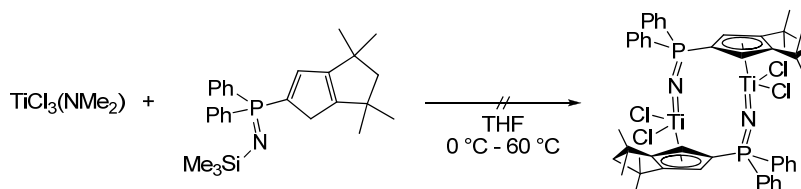


Eine Lösung von 100 mg H₂N-PPh₂-CpTM (0.23 mmol, 1.00 eq) in 5 mL Toluol wurde nacheinander mit 25 µL TiCl₄ (0.23 mmol, 1.00 mmol) und 35 µL Et₃N (0.25 mmol, 1.10 eq) versetzt. Es wurde für

60 h auf 100 °C erhitzt. Durch Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte eine sehr unselektive Reaktion nachgewiesen werden.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, Toluol): δ = -20.6, -9.1, -5.9, -5.1, -4.9, -4.6, -4.2, 5.2, 6.0 ppm.

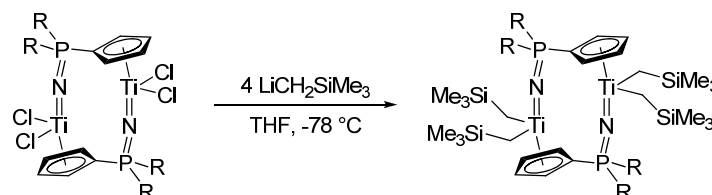
5.4.3 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}\text{Cl}_2]_2$ über Me_3SiCl - und Amineliminierung



Eine Suspension von 92 mg $\text{TiCl}_3(\text{NMe}_2)$ (0.46 mmol, 1.00 eq) in 6 mL THF wurde bei 0 °C mit einer Lösung von 200 mg $\text{Me}_3\text{SiN-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\text{H}$ (0.46 mmol, 1.00 eq) in 3 mL THF versetzt. Es wurde für 2 h auf 60 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde vom ausgefallenen Feststoff dekantiert, letzterer mit Hexan gewaschen und nach erneutem Dekantieren im Feinvakuum getrocknet. Der erhaltene gelbe Feststoff erwies sich als unlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Die Elementaranalyse ergab keine aufschlussreichen Ergebnisse.

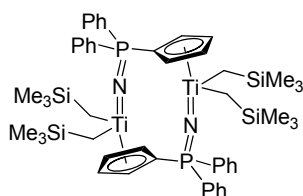
Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Ti}_2$, 956.40 g/mol; ber.(gef.): C, 60.28 (56.01); H, 5.63 (7.79); N, 2.93 (3.87).

5.4.4 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N-PR}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$



$[\text{Ti}\{\text{N-PR}_2\text{-Cp}\}\text{Cl}_2]_2$ wurde in THF gelöst, auf -78 °C gekühlt und langsam mit einer Lösung von $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ in THF versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Feinvakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Daraufhin wurde über Celite® filtriert und zweimal mit wenig Hexan nachgewaschen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde vollständig eingeeengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

$[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ (70)



$[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Cl}_2]_2$ (251 mg, 0.33 mmol, 1.00 eq, in 8 mL THF);
 $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (130 mg, 1.38 mmol, 4.20 eq, in 2 mL THF).

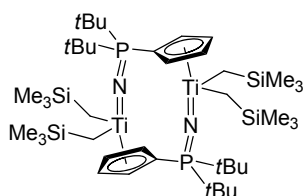
Die Verbindung wurde in Form eines braunen Pulvers erhalten, welches mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, gut löslich in Toluol und THF ist.

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

Einkristalle konnten aus einer Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 230 mg (0.23 mmol, 68%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.00 (s, 18 H, SiMe₃), 0.83 (d, ²J_{HH} = 10.7 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), 1.23 (d, ²J_{HH} = 10.6 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), 6.51 - 6.54 (m, 2 H, 2,5/3,4-C₅H₄), 6.76 - 6.77 (m, 2 H, 2,5/3,4-C₅H₄), 7.10 - 7.13 (m, 6 H, *m,p-Ph*), 7.77 - 7.83 (m, 4 H, *o-Ph*) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 3.0 (s, SiMe₃), 63.7 (s, CH₂SiMe₃), 111.8 (d, ¹J_{CP} = 111.6 Hz, 1-C₅H₄), 115.2 (d, ^{2/3}J_{CP} = 11.9 Hz, 2,5/3,4-C₅H₄), 115.8 (d, ^{2/3}J_{CP} = 11.4 Hz, 2,5/3,4-C₅H₄), 131.6 (d, ⁴J_{CP} = 2.78 Hz, *p-Ph*), 132.8 (d, ²J_{CP} = 10.4 Hz, *o-Ph*), 134.9 (d, ¹J_{CP} = 104.2 Hz, *ipso-Ph*) ppm (Die Resonanz der Kohlenstoffatome in *meta*-Position der Phenylringe wird vom Lösungsmittelsignal überlagert und kann nicht exakt bestimmt werden). **³¹P-NMR** (101.3 MHz, C₆D₆): δ = -12.8 ppm. **Elementaranalyse:** C₅₀H₇₂N₂P₂Si₄Ti₂, 971.14 g/mol; ber.(gef.): C, 61.84 (61.39); H, 7.47 (7.55); N, 2.88 (3.12). **HR-ESI-MS:** *m/z* = 971.3269; ber. für [X+H]⁺, 971.3294.

[Ti{N-PtBu₂-C₅H₄}(CH₂SiMe₃)₂]₂ (71)



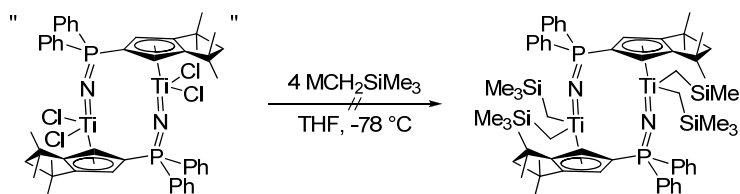
[Ti{N-PtBu₂-C₅H₄}Cl₂]₂ (202 mg, 0.30 mmol, 1.00 eq, in 8 mL THF);
LiCH₂SiMe₃ (117 mg, 1.24 mmol, 4.20 eq, in 2 mL THF).

Braunes Pulver; mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.
Gut löslich in Toluol und THF.

Einkristalle konnten aus einer Lösung in Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: 231 mg (0.26 mmol, 86%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.28 (s, 18 H, SiMe₃), 0.73 (d, ²J_{HH} = 11.2 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), 1.27 (d, ³J_{HP} = 14.4 Hz, 18 H, C(CH₃)₃), 1.41 (d, ²J_{HH} = 11.3 Hz, 2 H, CH_aH_bSiMe₃ / CH_aH_bSiMe₃), 6.50 - 6.51 (m, 2 H, 2,5/3,4-C₅H₄), 6.65 - 6.66 (m, 2 H, 2,5/3,4-C₅H₄) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 3.4 (s, SiMe₃), 28.8 (s, C(CH₃)₃), 39.8 (d, ¹J_{CP} = 59.3 Hz, C(CH₃)₃), 60.0 (s, CH₂SiMe₃), 112.9 (d, ^{2/3}J_{CP} = 9.9 Hz, 2,5/3,4-C₅H₄), 115.3 (d, ^{2/3}J_{CP} = 8.4 Hz, 2,5/3,4-C₅H₄) ppm (Es konnte keine Resonanz für 1-C₅H₄ detektiert werden). **³¹P-NMR** (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 23.5 ppm. **Elementaranalyse:** C₄₂H₈₈N₂P₂Si₄Ti₂, 891.19 g/mol; ber.(gef.): C, 56.60 (56.33); H, 9.95 (10.37); N, 3.14 (3.26). **HR-ESI-MS:** *m/z* = 891.4528; ber. für [X+H]⁺, 891.4544.

5.4.5 Versuche zur Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$



Umsetzung mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$

90 mg des aus der Umsetzung von $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ erhaltenen $[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}\text{Cl}_2]_n$ (0.09 mmol, 1.00 eq) wurden in 12 mL THF suspendiert auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit einer Lösung von 37 mg $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ (0.40 mmol, 4.20 eq) in 6 mL THF versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die braune klare Reaktionslösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine unselektive Reaktion festgestellt.

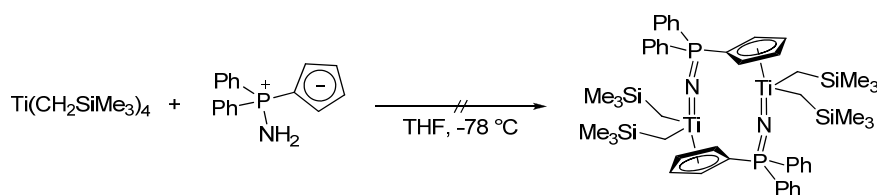
^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF): $\delta = -14.0, -9.8, -8.5, -8.1$ ppm.

Umsetzung mit $\text{ClMgCH}_2\text{SiMe}_3$

140 mg des aus der Umsetzung von $\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$ erhaltenen $[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}\text{Cl}_2]_n$ (0.15 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF suspendiert auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit einer Lösung von 1.0 mL $\text{MgClCH}_2\text{SiMe}_3$ -Lösung (0.63 M in Et_2O , 0.62 mmol, 4.20 eq) in 6 mL THF versetzt. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die braune klare Reaktionslösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wurde eine unselektive Reaktion festgestellt.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF): $\delta = -19.1, -16.6, -14.9, -9.0, -0.9, 2.6, 8.2, 14.1$ ppm.

5.4.6 Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ über Alkaneliminierung

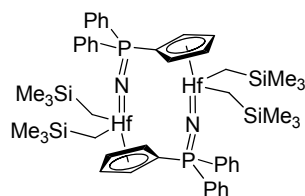


167 mg $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (0.42 mmol, 1.10 eq) wurden in 5 mL THF gelöst, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam mit einer Lösung von 102 mg $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{C}_5\text{H}_4$ (0.38 mmol, 1.00 eq) in 5 mL THF versetzt. Es wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte eine sehr unselektive Reaktion nachgewiesen werden.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF): $\delta = -16.4, -13.2, -4.5, -0.8, 5.9, 11.4$ ppm.

5.5 Synthese von *P*-Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexen des Hafniums

5.5.1 Versuch der Darstellung von $[\text{Hf}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$



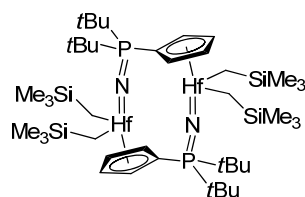
Die Synthese erfolgte nach der für $[\text{Zr}\{\text{N-PR}_2\text{-Cp}^{\text{R}'}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift mit folgenden eingesetzten Substanzmengen:

$\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (200 mg, 0.38 mmol, 1.00 eq, in 8 mL THF); $\text{H}_2\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (100 mg, 0.38 mmol, 1.00 eq, in 4 mL THF).

Durch Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte die Bildung von fünf Reaktionsprodukten nachgewiesen werden. Ein Versuch der Auftrennung des Produktgemisches wurde nicht unternommen.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF): $\delta = -10.2, -5.8, -4.9, -2.9, -0.7, 10.9$ ppm.

5.5.2 Versuch der Darstellung von $[\text{Hf}\{\text{N-P}^t\text{Bu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$



Die Synthese erfolgte nach der für $[\text{Zr}\{\text{N-PR}_2\text{-Cp}^{\text{R}'}\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$ beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift mit folgenden eingesetzten Substanzmengen:

$\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ (230 mg, 0.44 mmol, 1.00 eq, in 8 mL THF); $\text{H}_2\text{N-P}^t\text{Bu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$ (100 mg, 0.44 mmol, 1.00 eq, in 4 mL THF).

Durch Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte die Bildung von zwei Reaktionsprodukten bewiesen werden. Alle Versuche einer Trennung beider Substanzen durch Umkristallisation scheiterten.

^{31}P -NMR (121.5 MHz, THF): $\delta = 26.0, 29.8$ ppm.

5.6 Anwendung von CpPN-Komplexen als Präkatalysatoren in der Ethenpolymerisation.

Die Durchführung der Experimente erfolgte nach der im Kapitel 5.19 des Kapitels 1 angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Tabelle 14: Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit CpPN-Metallkomplexen.

Präkatalysator	Cokatalysator	n([M]) / μmol	t / min	Ausbeute PE / mg	Aktivität / $\text{g}/\text{mmol}([\text{M}]) \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$
Zr-Dialkylkomplex 66 ^a	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2 eq)	10.0	30	97	9.7
Zr-Dialkylkomplex 67 ^a	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2 eq)	10.0	30	58	5.8
Zr-Dialkylkomplex 66 ^b	MAO (1000 eq)	10.3	30	594	57.5
Zr-Dialkylkomplex 67 ^b	MAO (1000 eq)	9.9	30	563	57.1
Ti-Dichloridokomplex 68 ^c	MAO (250 eq)	11.3	30	52	4.6
Ti-Dichloridokomplex 69 ^c	MAO (250 eq)	10.8	30	87	8.0
Ti-Dichloridokomplex 68 ^b	MAO (1000 eq)	10.0	30	281	28.2
Ti-Dichloridokomplex 69 ^b	MAO (1000 eq)	10.0	30	178	17.8
Ti-Dialkylkomplex 70 ^a	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2 eq)	10.4	30	12	1.2
Ti-Dialkylkomplex 71 ^a	$[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (2 eq)	9.9	30	37	3.7
Ti-Dialkylkomplex 70 ^b	MAO (1000 eq)	10.2	30	97	9.5
Ti-Dialkylkomplex 71 ^b	MAO (1000 eq)	10.2	30	53	5.2

Reaktionsbedingungen: 25 °C, 2 bar C_2H_4 ; ^a) 2 eq $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 500 eq $\text{Al}i\text{Bu}_3$, Toluol; ^b) 1000 eq MAO, Toluol; ^c) 1000 eq MAO und Präkatalysatoren wurden gemeinsam eingewogen und in 3 mL Toluol gelöst und in den mit 17 mL Toluol gefüllten Autoklaven injiziert.

6 Literatur

- [1] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 103-169.
- [2] (a) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 19-65; (b) K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707-726.
- [3] D. W. Stephan, in *Adv. Organomet. Chem.*, Volume 54 (Eds.: W. Robert, F. H. Anthony), Academic Press, **2006**, 267-291.
- [4] J. R. Dilworth, H. J. de Liefde Meijer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 47-52.
- [5] T. Rübenstahl, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1741-1749.
- [6] I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 377-383.
- [7] M. M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 209-214.
- [8] M. Grün, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 224-230.
- [9] S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeier, H. Lueken, H. Schilder, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 159-166.
- [10] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **1984**, 3, 977-983.
- [11] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, W. Xu, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 1116-1118.
- [12] D. W. Stephan, F. Guérin, R. E. v. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. G. Harrison, *Organometallics* **1999**, 18, 2046-2048.
- [13] (a) C. Beddie, E. Hollink, P. Wei, J. Gault, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 5240-5251; (b) N. L. S. Yue, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 2303-2308.
- [14] (a) K. Yadav, J. S. J. McCahill, G. Bai, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1636-1643; (b) I. Ghesner, A. Fenwick, D. W. Stephan, *Organometallics* **2006**, 25, 4985-4995; (c) C. Beddie, P. Wei, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 755-761.
- [15] A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, 1328-1338.
- [16] (a) O. Alhomaïdan, C. Beddie, G. Bai, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1991-1998; (b) E. Hollink, J. C. Stewart, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3968-3974.
- [17] G. Martinez, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 1180-1187.
- [18] O. Alhomaïdan, G. Bai, D. W. Stephan, *Organometallics* **2008**, 27, 6343-6352.
- [19] (a) E. Hollink, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, 23, 1562-1569; (b) N. Yue, E. Hollink, F. Guérin, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 4424-4433.
- [20] F. Guérin, J. C. Stewart, C. Beddie, D. W. Stephan, *Organometallics* **2000**, 19, 2994-3000.
- [21] T. Gröb, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1801-1806.
- [22] O. Alhomaïdan, G. C. Welch, G. Bai, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 1163-1172.
- [23] (a) J. Klosin, P. P. Fontaine, R. Figueroa, S. D. McCann, D. Mort, *Organometallics* **2013**, 32, 6488-6499; (b) J. Klosin, R. Figueroa, P. P. Fontaine, WO2011US24012 20110208, **2011**.
- [24] M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [25] L. Truflandier, Colin J. Marsden, C. Freund, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1939-1947.
- [26] A. R. Petrov, M. Elfferding, J. Möbus, K. Harms, K. A. Rufanov, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4157-4165.
- [27] A. R. Petrov, K. A. Rufanov, B. Ziemer, P. Neubauer, V. V. Kotov, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.* **2008**, 909-915.
- [28] M. Nier, D. Hanssger, W. Roos, *private Mitteilung an die Cambridge Structural Database* **2002**, CCDC 185502.
- [29] R. Parthasarathi, V. Subramanian, in *Hydrogen Bonding—New Insights*, 3 (Ed.: S. J. Grabowski), Springer, Dordrecht, **2006**, 1-50.
- [30] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, 22, 1937-1947.
- [31] (a) L. Birkofer, A. Ritter, S. M. Kim, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3099-3100; (b) W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33B, 1452-1456.
- [32] M. R. Collier, M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 445-451.
- [33] S. Hu, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *Organometallics* **2013**, 32, 2145-2151.
- [34] T. Gröb, G. Geiseler, K. Harms, A. Greiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 217-221.
- [35] M. M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1855-1856.
- [36] (a) R. L. Zuckerman, S. W. Krska, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 751-761; (b) R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2000**, 19, 4795-4809; (c) S. W. Krska, R. L. Zuckerman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11828-11829.
- [37] J. Heinzer, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.

II. Kapitel - CpPN-Komplexe

- [38] J. S. Johnson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2923-2924.
- [39] P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford, *Organometallics* **1998**, *17*, 3271-3281.
- [40] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. ed., Wiley, New York, **1999**.
- [41] J. C. Bottaro, P. E. Penwell, R. J. Schmitt, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1465-1467.
- [42] (a) S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2021-2024; (b) C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760-4773.
- [43] G. M. Diamond, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8024-8033.
- [44] E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2263-2267.
- [45] H. Schmidbaur, J. Ebenhoech, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41B*, 1527-1534.

III. Kapitel

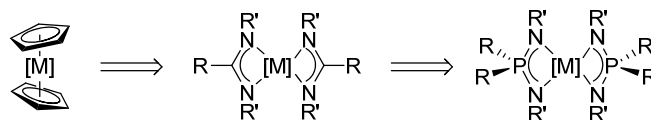
N-Phosphanyliminophosphonamino-Komplexe

1	Einleitung	202
1.1	<i>Iminophosphonamide in der Übergangsmetallchemie und Katalyse.....</i>	202
1.2	<i>Olefin-Oligomerisierung.....</i>	203
1.3	<i>Phosphazido-Metall-Komplexe.....</i>	204
1.4	<i>Triazenido-Metall-Komplexe</i>	205
2	Aufgabenstellung	207
3	Diskussion eigener Ergebnisse	208
3.1	<i>N-Phosphanyliminophosphonamino-Liganden.....</i>	208
3.2	<i>N-Phosphanyliminophosphonamino-Kupfer-Komplexe</i>	215
3.3	<i>Deprotonierung zum Lithium-N-Phosphanyliminophosphonamid.....</i>	218
3.4	<i>Versuche zur Synthese von N-Phosphanyliminophosphonamido-Komplexen des Chroms .</i>	219
3.5	<i>Lithiumstabilisierte Phosphoniumbistriazenide.....</i>	220
3.6	<i>Darstellung von Phosphoniumbistriazenido-Kupfer-Komplexen</i>	225
4	Zusammenfassung der Untersuchungen zu NPNP-Komplexen.....	230
5	Beschreibung der Experimente.....	232
5.1	<i>Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden</i>	232
5.2	<i>Synthese von N-Phosphanylamminophosphonimininen und Vorstufen</i>	232
5.3	<i>Synthese von N-Phosphanylamminophosphonimino-Metall-Komplexen</i>	236
5.4	<i>Synthese von Lithium-Phosphoniumbistriazeniden</i>	238
5.5	<i>Synthese von Phosphoniumbistriazenido-Kupfer-Komplexen</i>	240
6	Literatur	241

1 Einleitung

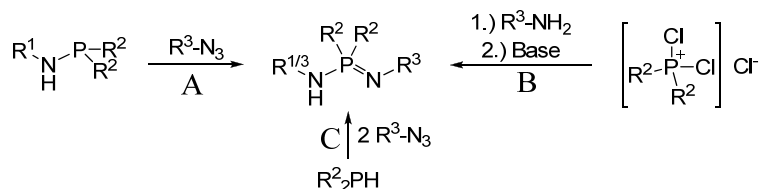
1.1 Iminophosphonamide in der Übergangsmetallchemie und Katalyse

Das Bestreben vieler Forschergruppen Nicht-Metallocen-basierte Katalysatorsysteme mit konkurrenzfähigen Aktivitäten zu entwickeln, resultierte in der Substitution der Cyclopentadienyleinheit (Cp) durch eine Vielzahl von Ligandfragmenten.^[1] Schon früh wurden Bisamidinato-Komplexe der Metalle der 4. Gruppe vorgestellt.^[2] Es zeigte sich jedoch, dass die Aktivitäten dieser Komplexe in Verbindung mit Methylalumoxan (MAO) um den Faktor 10^2 - 10^3 geringer waren als für die etablierten Metallocen-Katalysatoren.^[3] Als Ursache dafür wurde die geringe sterische Abschirmung des katalytisch aktiven Metallzentrums durch das trigonal-planare NCN-Fragment mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom vermutet. Als Schlussfolgerung wurde das Ligandsystem der Iminophosphonamide (NPN) entwickelt, welches mit dem tetraedrisch konfigurierten Phosphoratom eine höhere räumliche Abschirmung des Metallatoms bietet.^[3-4]



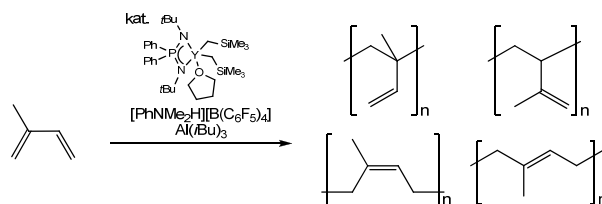
Schema 128: Entwicklung der Iminophosphonamide ausgehend von Metallocen- und Amidinato-Komplexen.

Für die Synthese dieser Liganden wurden unter anderem drei Methoden ausführlich untersucht. Als Zugangsweg zu einem breiten Ligandspektrum hat sich die Umsetzung von aminsubstituierten Phosphenen mit organischen Aziden in einer STAUDINGER-Reaktion erwiesen (vgl. A, Schema 129).^[5] Als einzige Methode bietet diese die Möglichkeit zur Darstellung unsymmetrischer $[R^1N-PR^2_2-NR^3]$ -Liganden. Symmetrische Liganden konnten zum Beispiel durch die Umsetzung von R_2PCl_3 mit vier Äquivalenten eines primären Amins und anschließender Deprotonierung des HCl-Adduktes gewonnen werden (B).^[6] Als einfache Eintopfreaktion wurde für eine begrenzte Anzahl an Iminophosphonaminen die STAUDINGER-Reaktion eines sekundären Phosphins mit zwei Äquivalenten eines organischen Azids beschrieben (C).^[3, 7]



Schema 129: Beschriebene synthetische Zugänge zu Iminophosphonaminen.^[3, 5-7]

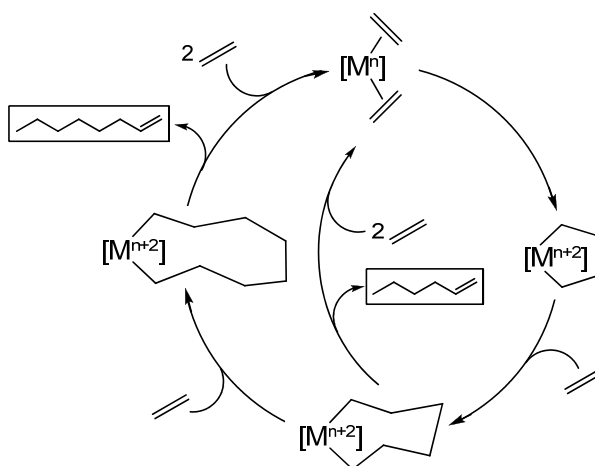
Als in der Polymerisation von Ethen zu verzweigtem Polyethylen geringer Dichte (*low-density polyethylene*, LDPE) katalytisch aktive NPN-Metallkatalysatorsysteme wurden neben Komplexen der Metalle der 4. Gruppe hochaktive Nickel-Komplexe eingesetzt.^[7-8] In der eigenen Arbeitsgruppe wurden unter anderen NPN-Seltenerdmetall-Komplexe synthetisiert und ihre Anwendung in der Isopren-Polymerisation untersucht.^[5d, 9]



Schema 130: NPN-Seltenerdmetall-Komplex in der Isopren-Polymerisation.^[9b]

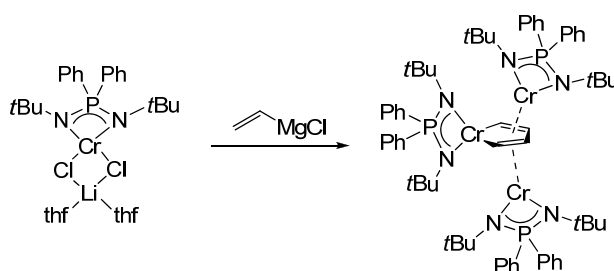
1.2 Olefin-Oligomerisierung

Die stetig steigende Nachfrage nach Kunststoffen mit maßgeschneiderten Eigenschaften resultierte in der Entwicklung verschiedenster Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Olefinen. Besonderes Augenmerk wird zunehmend auf die Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen gelegt, da die in die Polymerketten eingebauten Seitenketten dramatischen Einfluss auf die Eigenschaften, wie z. B. Schmelzpunkt und Kristallinität des Polymers ausüben. Das so hergestellte Polyethylen geringer Dichte (LLDPE, *linear low-density polyethylen*) besitzt nur einen geringen Anteil an Kurzkettenverzweigungen, welcher durch die Menge des eingesetzten Comonomers gesteuert werden kann. LLDPE besitzt eine geringere Kristallinität als das radikalisch hergestellte Polyethylen geringer Dichte (LDPE, *low-density polyethylen*), welches über einen großen Anteil an Langkettenverzweigungen verfügt. Aus diesem Grund ist LLDPE dem LDPE hinsichtlich seiner Stoßresistenz und Reißfestigkeit überlegen, was z. B. in der Verpackungsindustrie zu dünneren Folien und damit geringeren Kosten führt. Allein der Verbrauch der Ausgangsstoffe 1-Buten und 1-Hexen lag im Jahr 2006 bei 1.1 bzw. 0.65 Mt.^[10] Eine Steigerung dieser Zahlen um etwa 5% bis zum Jahr 2020 ist prognostiziert worden. Daraus resultiert die herausfordernde Aufgabe die benötigten α -Olefine kostengünstig und ökologisch sinnvoll zur Verfügung zu stellen. Der Stellenwert der Entwicklung homogener Katalysatorsysteme für die selektive Ethenoligomerisierung ist allein an der stetig wachsenden Zahl an Review-Artikeln zu diesem Thema erkennbar.^[11] Unselektive Oligomerisierungsreaktionen, wie z. B. der großtechnische SHOP-Prozess (*shell higher olefins process*, vgl. Kap. II, 1.1), verlaufen nach dem COSSEE-ARLMAN-Mechanismus ohne Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls. Aufgrund des fortschreitenden Kettenwachstums und verschiedener Kettenabbruchreaktionen wird für diese Art Prozesse stets eine breite Verteilung der C_4 -, C_6 -, C_8 -, C_{2n} -Produkte erhalten (FLORY-SCHULZ-Verteilung). Im Gegensatz dazu wird für die selektive Oligomerisierung von Ethen ein Metallacyclus-Mechanismus diskutiert, in dem die Oxidationsstufe des Metalls zwischen zwei Stufen wechselt.^[12] Der einfache Wechsel zwischen verschiedenen Oxidationsstufen ist ausschlaggebend für die Aktivität des Katalysators. Aus diesem Grund sind vor allem chrombasierte Katalysatorsysteme in den Fokus zur selektiven Ethentrimerisierung geraten,^[13] da Chrom eine große Anzahl an leicht zugänglichen Oxidationsstufen aufweist.



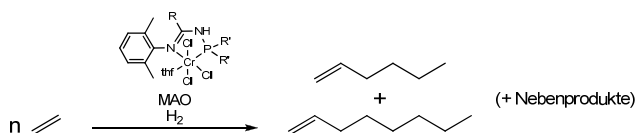
Schema 131: Vereinfachter Katalysezyklus der Ethen-Tri- und Tetramerisierung.^[12-13]

Unter den untersuchten Chrom-Komplexen wurden auch für Komplexe mit NPN-Liganden hohe Aktivitäten in der Oligomerisierung von Ethen gefunden. So zeigten ALBAHILY *et al.*, dass NPN-Cr(II)-Komplexe in Verbindung mit MAO hohe Aktivitäten in der unselektiven Oligomerisierung von Ethen aufweisen können.^[14] Nach Modifizierung des Komplexes fanden sie darüber hinaus eine hohe Selektivität bei gleicher Aktivität.^[15] Der erhaltene Komplex war zudem in der Lage die Oligomerisierung von Ethen ohne die Zugabe eines Cokatalysators zu katalysieren.



Schema 132: Von ALBAHILY *et al.* beschriebene NPN-Cr(II)-Komplexe.^[14-15]

In jüngster Vergangenheit wurden von SYDORA *et al.* Amidinato-Liganden beschrieben, in die eine Phosphanyleinheit eingeführt wurde (NCNP), welche als zusätzlicher Donor an ein Metallatom koordinieren kann.^[16] Die Chrom(III)-Komplexe dieser Liganden zeigten eine sehr hohe Aktivität bei einer enormen Selektivität der α -Olefin-Bildung in der Ethenoligomerisierung.

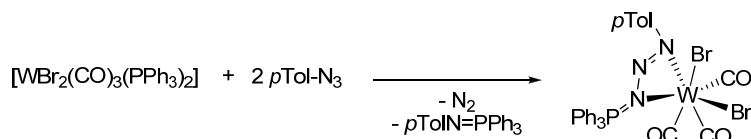


Schema 133: Ethen-Tri- und Tetramerisierung mit NCNP-Chrom-Komplexen nach SYDORA *et al.* ($R = \text{Ph}$, $4\text{-tBuC}_6\text{H}_4$; $R' = \text{Ph}$, $i\text{Pr}$, Et).^[16]

1.3 Phosphazido-Metall-Komplexe

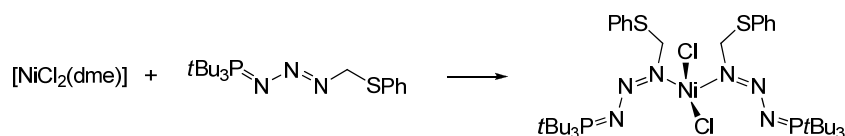
Die STAUDINGER-Reaktion ist in der organischen Chemie eine äußerst vielseitige Methode zur Generierung primärer Amine und fand weite Anwendung.^[17] In der metallorganischen Chemie fand

die Umsetzung von Phosphinen mit organischen Aziden Einzug zur Darstellung von Iminophosphoran-Liganden und ihrer Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Komplexe.^[18] Frühe Untersuchungen der STAUDINGER-Reaktion in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen führten zu der Erkenntnis, dass die Koordination des vermeintlich labilen PN_3R -Fragments an ein Metallatom in stabilen Phosphazido-Komplexen resultiert.^[19] Die Beweglichkeit des Phosphazids wird durch die Koordination an das Metallatom derart eingeschränkt, dass eine *s-cis*-Konfiguration, in welcher es zur Eliminierung von N_2 kommt, nicht ausgebildet werden kann.^[20]



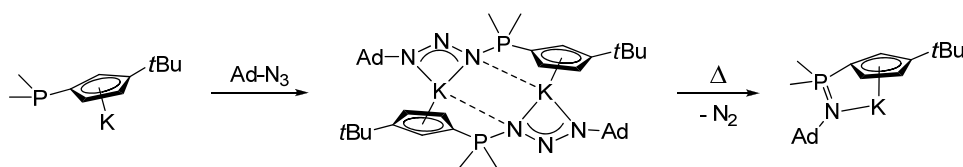
Schema 134: Stabilisierung des Phosphazids in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls.^[19b]

Die Verhinderung der *s-cis*-Konfiguration und damit die Stabilisierung des Phosphazids konnte jedoch auch durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste am Phosphoratom erreicht werden.^[21] Es konnte außerdem gezeigt werden, dass elektronendonierende Gruppen am Phosphoratom, wie z. B. Me_2N -Gruppen, einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität der Phosphazide haben.^[22] Die derart stabilisierten Phosphazide wurden ebenfalls in der Koordinationschemie der Übergangsmetalle eingesetzt.^[21]



Schema 135: Einsatz stabiler Phosphazide als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen.^[21]

Im eigenen Arbeitskreis beobachtete ELFFERDING bei Untersuchungen der STAUDINGER-Reaktion metallierter Cyclopentadienylphosphine mit organischen Aziden die Bildung Metall-stabilisierter Cyclopentadienylphosphazide.^[23] In einigen Fällen konnte er durch Erhitzen die Eliminierung von N_2 forcieren und die gewünschten Cyclopentadienylidenaminophosphorane (CpPN^{R}) erhalten.



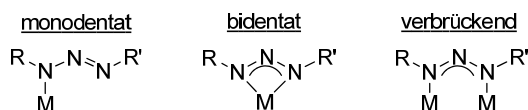
Schema 136: Darstellung von CpPN^{R} -Liganden durch eine Variation der STAUDINGER-Reaktion.^[23]

1.4 Triazenido-Metall-Komplexe

Eine weitere Klasse von Liganden, welche zum Einen strukturelle Ähnlichkeit zu den zuletzt genannten Phosphaziden zum Anderen in isolobaler Analogie zum Amidinato-Liganden steht, ist die Klasse der Triazenido-Liganden. Diese besitzen das monoanionische $[\text{RN}_3\text{R}^-]$ -Fragment und wurden in zahlreichen Komplexen mit Metallen der Hauptgruppen^[24] sowie den Übergangsmetallen eingesetzt.^[25] Bis auf wenige Ausnahmen können die Verbindungen einem von drei

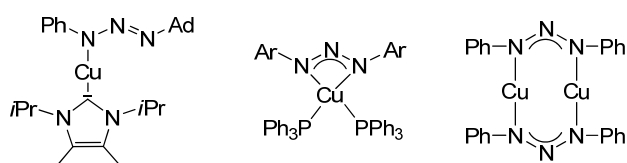
III. Kapitel - NPNP-Komplexe

Koordinationsmodi des $[\text{RN}_3\text{R}']$ -Fragments zu geordnet werden. So kann dieses als mono- oder bidentater Ligand an Metalle koordinieren. Als bidentater Ligand kann dieser mit dem Metall einen MN_3 -Ring ausbilden oder aber zwischen zwei Metallzentren verbrückend wirken.



Schema 137: Koordinationsmodi des Triazenido-Liganden.^[24h]

Der verwirklichte Koordinationsmodus ist sowohl abhängig von dem koordinierten Metall als auch von den Resten R und R' sowie von zusätzlichen Coliganden. In Cu(I)-Komplexen konnten alle drei Koordinationsmodi beobachtet.

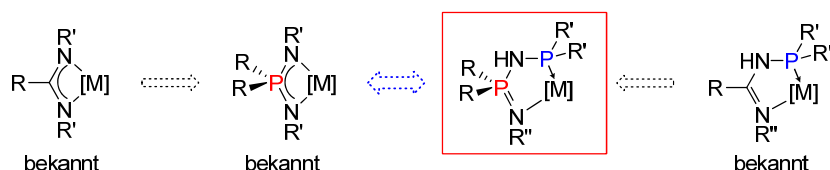


Schema 138: Koordinationsmodi des Triazenido-Liganden in Cu(I)-Komplexen.^[26]

Anwendung fanden Metallkomplexe dieses Ligandsystems z. B. in der katalytischen Transferhydrierung von Ketonen und Aldehyden (Ru),^[27] der Polymerisation von Isopren (Y, La, Nd)^[28] und der intramolekularen Hydroaminierung von Olefinen (Ca, Sr).^[24h]

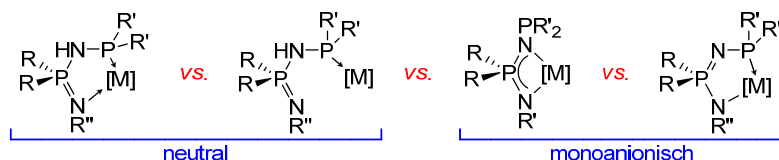
2 Aufgabenstellung

Die Bemühungen Nicht-Metallocen-basierte Katalysatorsystem zu entwickeln, mündeten in der Entwicklung der isolobalen Amidinato- (NCN) und Iminophosphonamido-Liganden (NPN), welche zum Teil zu einer Steigerung der Aktivität in katalytischen Anwendungen führten. SYDORA *et al.* präsentierten in jüngster Vergangenheit *N*-Phosphanylamidino- und amidinato-Komplexe des dreiwertigen Chrms zur selektiven Ethen-Tri- und Tetramerisierung.^[16] Im Rahmen dieser Arbeit sollten einfache Syntheserouten zu *N*-Phosphanyliminophosphonamino- und -amido-Liganden (NPNP⁽⁺⁾) erarbeitet werden (Schema 139). Als einfach zugängliche Ausgangsverbindungen bieten sich z. B. bekannte NPN-Liganden an.



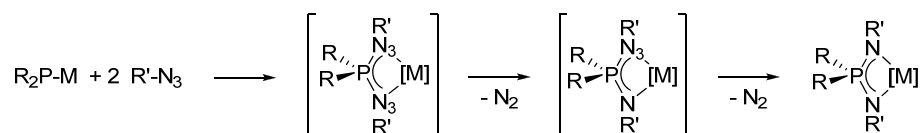
Schema 139: Entwicklung des NPNP-Ligandsystems anhand der Analogie zwischen Amidinat- und Iminophosphonamido-Liganden.

Die Kombination aus den harten Amido- bzw. Imidodonorfunktion und dem weichen Phosphindonor sollte eine vielfältigere Koordinationschemie der NPNP- gegenüber den NPN-Liganden ermöglichen. Durch Komplexierung verschiedener Metalle sollten erste Zusammenhänge zwischen der Art des koordinierten Metalls, der Ligandsubstituenten und dem Koordinationsverhalten des Liganden untersucht werden.



Schema 140: Denkbare Koordinationsmodi des NPNP-Ligandsystems.

Da ELLFERDING die Bildung metallstabilisierter Cyclopentadienylphosphazide beobachtete, welche zur Generierung von Cyclopentadienylidenaminophosphoran-Liganden dienen konnten, sollte untersucht werden, ob auf ähnlichem Weg NPN-Liganden durch Umsetzung von metallierten Phosphanide (R₂P-M) mit organischen Aziden zugänglich sind (vgl. Schema 141). Zwischenprodukte wie etwa Metall-stabilisierte Phosphazide sollten auf ihre Koordinationschemie untersucht werden.



Schema 141: Variation der STAUDINGER-Reaktion zur Synthese von NPN-Liganden.

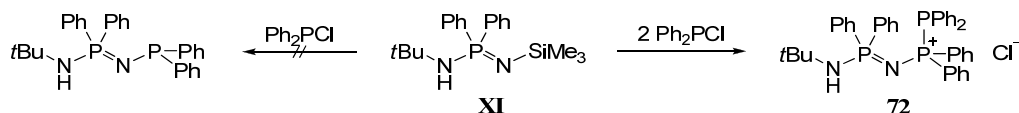
3 Diskussion eigener Ergebnisse

3.1 *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Liganden

Um ein Ligandsystem zu entwickeln, welches gegenüber den *N*-Phosphanylamidinen von SYDORA *et al.* konkurrenzfähig ist,^[16] ist neben der Aktivität der Metallkomplexe in Katalysen die einfache Synthese der Liganden aus günstigen Edukten ein wichtiger Aspekt. Aus diesem Grund wurde zunächst versucht, einfache aber vielseitige Bausteine zur Entwicklung der *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Liganden zu identifizieren.

3.1.1 Darstellung von *N*-Diphenylphosphanyl-*N'*-*tert*-Butylaminophosphonimin

Als eine aussichtsreiche Startverbindung wurde das literaturbekannte Iminophosphonamin **XI** (Schema 142) identifiziert,^[29] welches in sehr guten Ausbeuten über zwei Stufen aus den kommerziell erhältlichen Edukten Ph_2PCl , $t\text{BuNH}_2$ und Me_3SiN_3 dargestellt werden kann und unter Me_3SiCl -Abspaltung mit Ph_2PCl reagieren sollte. Die Umsetzung von **XI** mit Ph_2PCl erfolgte sowohl in THF als auch in Toluol. Jedoch konnte jeweils die Bildung eines unerwünschten Produktes beobachtet werden. So reagierte das intermediär entstehende Wunschprodukt bei den benötigten erhöhten Temperaturen schnell in einer MENSCHUTKIN-analogen^[30] Reaktion unter nukleophilem Angriff der Diphenylphosphineinheit an ein weiteres Äquivalent Ph_2PCl zu dem Phosphinophosphoniumchlorid **72**. Dieses konnte ausgehend von Ph_2PCl quantitativ erhalten und vollständig charakterisiert werden.



Schema 142: Reaktion von des literaturbekannten Iminophosphonamins **XI** mit Ph_2PCl zum Phosphinophosphoniumchlorid **72**.

72 zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 drei Signale, wobei zwei Dubletts bei -19.6 ppm ($^1J_{\text{PP}} = 255.8$ Hz) bzw. 14.9 ppm ($^2J_{\text{PP}} = 17.3$ Hz) und ein Dublett von Dubletts bei 19.8 ppm ($^1J_{\text{PP}} = 255.9$ Hz; $^2J_{\text{PP}} = 17.3$ Hz) beobachtet werden. Im Protonenspektrum erscheint das stickstoffgebundene Proton als Dublett bei 5.66 ppm mit einer $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 13.9 Hz. Im aromatischen Bereich des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums wird aufgrund der drei verschiedenen Phenylgruppen eine Vielzahl an Resonanzen beobachtet, die selbst mittels 2D-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nicht zugeordnet werden können. Durch phosphorentkoppelte ^{13}C -NMR-Messung konnten jedoch zwölf verschiedene Kohlenstoffresonanzen beobachtet werden, was in Einklang zu der in Schema 142 vorgeschlagenen Struktur ist.

Durch Übersichten einer Lösung von **72** in Dichlormethan mit Diethylether gelang es, eine einkristalline Probe der Verbindung zu erhalten, die röntgenkristallographisch untersucht wurde. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 31 dargestellt.

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

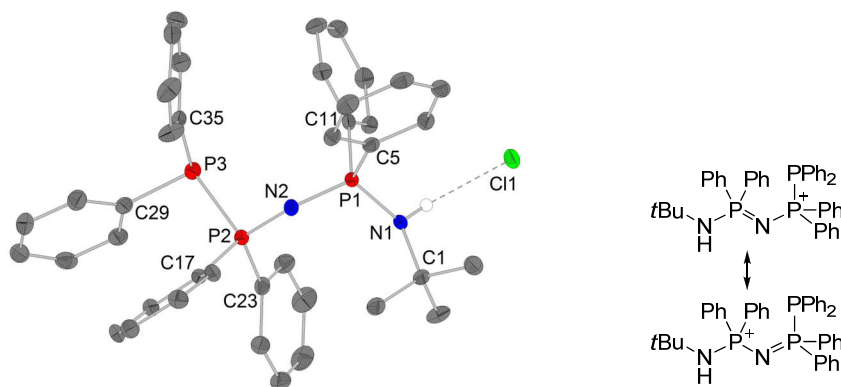


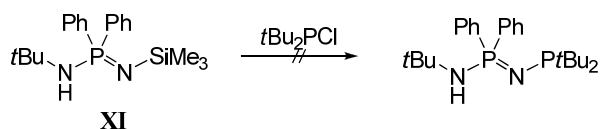
Abbildung 31: Molekülstruktur von **72** (links) und mesomere Grenzstrukturen des [NPNPP]⁺-Fragments (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: C1-N1, 1.503(3); N1-P1, 1.623(2); N2-P1, 1.583(2); N2-P2, 1.580(2); P2-P3, 2.226(1); P1-C5, 1.799(2); P1-C11, 1.807(2); P2-C17, 1.799(2); P2-C23, 1.801(2); P3-C29, 1.829(2); P3-C35, 1.825(2); N1-Cl1, 3.180(2); C1-N1-P1, 128.2(2); C5-P1-C11, 103.3(1); N1-P1-N2, 115.5(1); P1-N2-P2, 139.7(1); N2-P2-C17, 107.5(1); N2-P2-C23, 116.6(1); P2-P3-C29, 102.6(1); P2-P3-C35, 101.3(1); C29-P3-C35, 105.0(1).

Durch den nukleophilen Angriff des Phosphoratoms an ein weiteres Chlorodiphenylphosphin-Äquivalent kommt es zur Ausbildung einer P-P-Einfachbindung. Diese besitzt eine Bindungslänge von 2.226(1) Å und befindet sich damit in einer Größenordnung, wie sie in verschiedenen Phosphinophosphonium-Triflaten [R₃P-PPH₂]⁺[SO₃CF₃]⁻ (R = Ph, Cy, Me; d(P-P) = 2.187(2) - 2.230(1) Å) gefunden wurde.^[31] Das P1-N2-P2-Strukturmotiv lässt sich anhand zwei mesomerer Grenzstrukturen (Abbildung 31) als Bisphosphoniminium-Kation beschreiben, in dem die positive Ladung delokalisiert vorliegt und beide P-N-Bindungen hohen Doppelbindungscharakter besitzen. Dies lässt sich anhand der PN-Bindungslängen (1.583(2) bzw. 1.580(2) Å) und dem P1-N2-P2-Winkel von 139.7(1)° belegen, welche jeweils vergleichbar mit den Werten von Bis(triphenylphosphon)iminium-Verbindungen sind.^a Im Einklang damit befinden sich die P-C-Bindungsabstände zwischen P1 und P2 und ihren Phenyl-Substituenten mit Werten von 1.799(2) bis 1.807(2) Å in dem Bereich, der z. B. für [Ph₃MeP⁺]Cl⁻ (1.794(1) - 1.798(1) Å) gefunden wurde.^[34] Dagegen sind die P-C-Bindungslängen von P3 zu seinen Substituenten (1.825(2), 1.829(2) Å) ein wenig verlängert und damit in einem Bereich, der für ein Phosphoratom der Oxidationsstufe +III zu erwarten ist (vgl.: d(P-C) = 1.822(5) Å in Ph₃P).^[35] Das Proton der Aminofunktion wurde in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert. Es wird eine schwache N-H-Cl-Wasserstoffbrücke mit einem N-Cl-Abstand von 3.180(2) Å ausgebildet.^[36]

Um der Bildung von Phosphinophosphonium-Verbindungen entgegenzuwirken wurde untersucht, ob der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Chlorodialkylphosphinen das gewünschte Produkt liefert. Jedoch konnte selbst bei erhöhten Temperaturen kein Umsatz von **XI** mit *t*Bu₂PCl beobachtet werden.

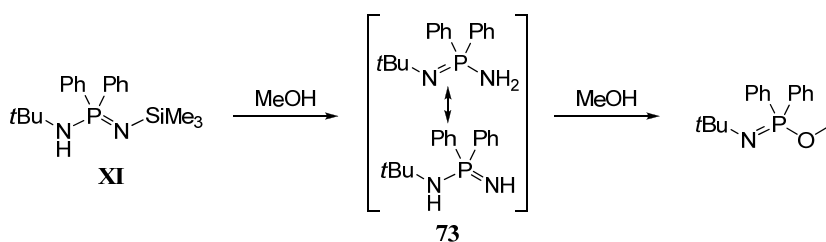
^a z. B. [Ph₃P-N-PPH₃]⁺Γ⁻: d(P-N) = 1.579(3) - 1.587(3) Å, <(PNP) = 134.4(2) - 137.6(2)°;^[32] [Ph₃P-N-PPH₃]⁺SCN⁻: d(P-N) = 1.579(9) - 1.592(9) Å, <(PNP) = 136.3(6)°.^[33]

III. Kapitel - NPNP-Komplexe



Schema 143: Versuchte Umsetzung von **XI** mit $t\text{Bu}_2\text{PCl}$.

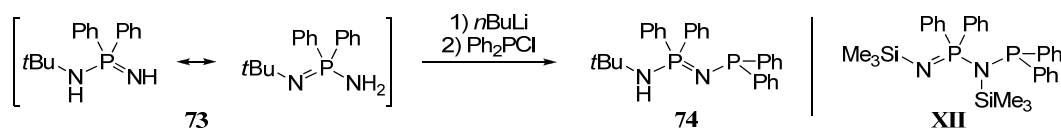
Daher wurde die Umsetzung von Ph_2PCl mit einem stärkeren Nukleophil ins Auge gefasst, die eine Reaktion schon bei niedrigen Temperaturen ermöglichen sollte. Dazu wurde **XI** zunächst desilyliert. Die Desilylierung konnte bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in Acetonitril mit einem Überschuss Methanol durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass der Einsatz stöchiometrischer Mengen zu einer sehr langsamen Reaktion führte, während der Nebenreaktionen auftraten. Die Reaktion mit einem Überschuss an Methanol läuft sehr schnell ab und bedarf strikter Einhaltung der Temperatur, die nicht auf über $-10\text{ }^\circ\text{C}$ steigen sollte, um einen weiteren nukleophilen Angriff des Methanols unter Bildung von $t\text{BuN}=\text{PPh}_2\text{-OMe}$ zu verhindern. Nach Entfernen des überschüssigen Methanols und des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Acetonitril konnte das gewünschte Aminophosphonimin **73** in einer Ausbeute von 96% erhalten werden.



Schema 144: Desilylierung von **XI** mit Methanol zum Iminophosphonamin **73** und Folgereaktion.

73 zeigt in deuteriertem Acetonitril eine sehr breite Phosphorresonanz mit einer chemischen Verschiebung von 18.3 ppm, was auch nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Lösungsmittel eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber **XI** ($\delta_{\text{P}} = -6.1\text{ ppm}$, C_6D_6) bedeutet. Die auffällige Breite lässt auf ein Tautomerengleichgewicht aufgrund einer schnellen Protonenwanderung zwischen beiden Stickstoffatomen schließen. Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums wird lediglich ein relativ breites Signal bei 1.26 ppm gefunden, welches mit einem Integral von elf Protonen der Überlagerung des Signals der *tert*-Butylgruppe und den NH-Protonen zugeordnet werden kann.

73 konnte in THF mit $n\text{BuLi}$ einmal deprotoniert werden, um im anschließenden Schritt bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit Ph_2PCl umgesetzt zu werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das gewünschte *N*-Phosphanil-aminophosphonimin **75** mit Toluol extrahiert werden. Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Acetonitril.



Schema 145: Darstellung des *N*-Phosphanil-aminophosphonimins **74** und das von vom BRAUNSTEIN et al. beschriebene **XII**.^[37]

74 weist im ^{31}P -NMR-Spektrum in C_6D_6 zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von 12.3 ppm und 37.8 ppm mit $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von jeweils 104.8 Hz auf. Diese Werte befinden sich in einem vergleichbaren Bereich wie von BRAUNSTEIN *et al.* es für die Verbindung **XII** (Schema 145; $\delta_{\text{P}} = 16.7, 44.5$ ppm, $^2J_{\text{PP}} = 119$ Hz, CDCl_3) beschrieben.^[37] Durch den Vergleich mit den von BRAUNSTEIN *et al.* und BALAKRISHNA *et al.* dargestellten *N*-Phosphanyl-iminophosphonaminen lässt sich die ins Tieffeld verschobene Phosphorresonanz dem dreiwertigen Phosphoratom zuordnen.^[38] Aufgrund der Kopplung zu einem Phosphoratom erscheint die NH-Gruppe im Protonen-NMR-Spektrum als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 2.40 ppm und einer $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante von 7.3 Hz. Dies deutet daraufhin, dass das Proton an das *tert*-butylsubstituierte Stickstoffatom gebunden ist. Die *tert*-Butylgruppe wird im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei 1.09 ppm, im ^{13}C -NMR-Spektrum als Dublett bei 32.2 ppm ($^3J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz) beobachtet.

Einkristalle von **74** konnten aus einer gesättigten Lösung in Acetonitril bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit je vier identischen Formeleinheiten und Acetonitril-Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in *Abbildung 32* dargestellt.

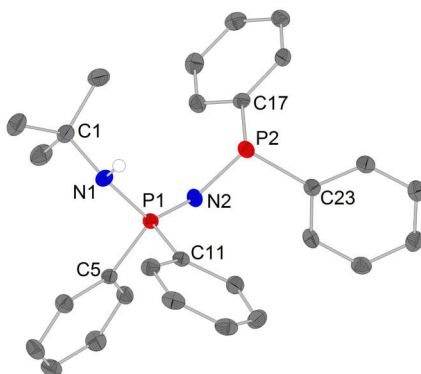


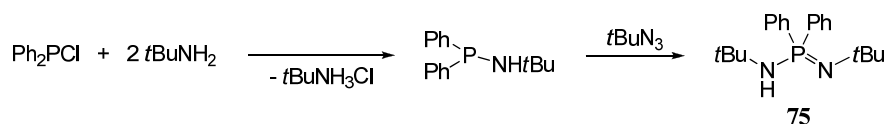
Abbildung 32: Molekülstruktur von 74. Zur besseren Übersicht sind enthaltene Solvat-Moleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: C1-N1, 1.486(3); N1-P1, 1.657(2); N2-P1, 1.568(2); N2-P2, 1.672(2); P1-C5, 1.806(2); P1-C11, 1.820(2); P2-C17, 1.844(2); P2-C23, 1.841(2); C1-N1-P1, 128.2(2); N1-P1-C11, 100.0(1); N1-P1-N2, 122.2(1); P1-N2-P2, 124.3(1); N2-P2-C17, 102.4(1); N2-P2-C23, 102.5(1); C17-P2-C23, 96.5(1).

Die Röntgenkristallstruktur belegt die in *Schema 145* skizzierte Strukturformel von **74**. Das Proton der Aminofunktion konnte in der Differenz-Fourier-Karte eindeutig an dem *tert*-butylsubstituierten Stickstoffatom lokalisiert werden. Die N1-P1-Bindung muss mit einer Länge von 1.657(2) Å als eine Einfachbindung beschrieben werden. Dies gilt ebenso für die N2-P2-Bindung (1.672(2) Å). Die N2-P1-Bindungslänge von 1.568(2) Å zeugt dagegen von hohem Doppelbindungscharakter. Diese Bindungslängen stimmen sehr gut mit den Längen von Doppel- und Einfachbindungen in Iminophosphonamiden überein.^[39] Der Wert des P1-N2-P2-Winkels ist gegenüber dem im Phosphinophosphoniumchlorid **72** mit 124.3(1)° deutlich verringert, was ein weiterer Beleg für unterschiedliche Bindungssituationen in den P-N-P-Fragmenten ist. Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden von DICKIE *et al.* in $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2$ beschrieben.^[40] Wie zu erwarten, sind die Bindungen

der Phosphoratome zu den Kohlenstoffatomen ihrer Substituenten je nach Oxidationsstufe des Phosphoratoms unterschiedlich lang (z. B. $d(P1-C5) = 1.806(2) \text{ \AA}$ vs. $d(P2-C17) = 1.844(2) \text{ \AA}$).

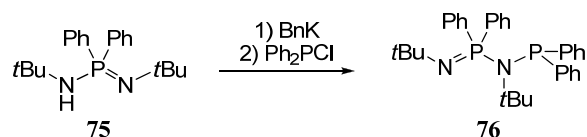
3.1.2 Darstellung von *N*-Diphenylphosphanyl-*N,N'*-ditert-Butylaminophosphonimin

Unter den von SYDORA *et al.* beschriebenen Chrom-Phosphanylamidino-Komplexen zeigten vor allem die Chrom-Verbindungen mit Neutralliganden beachtliche Aktivität in der Ethen-Oligomerisation.^[16] Aus diesem Grund wurde angestrebt, bekannte und leicht zugängliche NPN-Liganden mit zusätzlicher Phosphanyleinheit auszurüsten und so neutrale Liganden zu erhalten. Als Ausgangsverbindung wurde das literaturbekannte Aminophosphonimin **75** (Schema 147) verwendet. Dieses wurde im eigenen Arbeitskreis bereits als Ligand in Seltenerd-Metall-Komplexen angewendet wurde.^[9b] Die Darstellung von **75** erfolgte in Anlehnung an Synthesevorschriften von HANGALY und THAPA *et al.* durch Umsetzung von $Ph_2PNHtBu$ mit *tert*-Butylazid und konnte im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden.^[9b, 41]



Schema 146: Modifizierte Synthesvorschrift zur Darstellung des Iminophosphonamins **75**.

Zur Einführung einer Phosphanylgruppe in das Ligandrückgrat von **75** wurde dieses in THF mit BnK deprotoniert und anschließend mit Ph_2PCI umgesetzt. Es erfolgte eine selektive Reaktion zum Phosphanylamino-phosphonimin **76**.



Schema 147: Darstellung des Phosphanyliminophosphonamins **76**.

76 wird im ^{31}P -NMR-Spektrum als zwei Dubletts mit chemischen Verschiebungen von 0.4 bzw. 41.4 ppm und $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von 166.8 Hz detektiert. Im Protonen-NMR-Spektrum werden zwei signifikante Resonanzen für die *tert*-Butylgruppen bei 1.00 und 1.67 ppm beobachtet.

Durch Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung in THF konnten Einkristalle von **76** erhalten werden, die röntgenkristallographisch untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 33 enthält die Molekülstruktur von **76**.

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

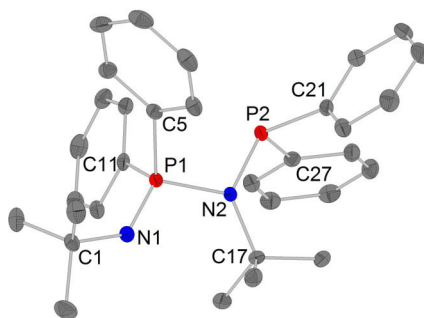
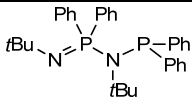
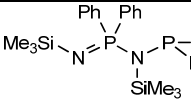
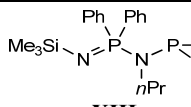


Abbildung 33: Molekülstruktur von **76**. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: C1-N1, 1.463(2); C17-N2, 1.541(2); N1-P1, 1.536(1); N2-P1, 1.718(1); N2-P2, 1.718(1); P1-C5, 1.816(2); P1-C11, 1.834(2); P2-C21, 1.826(2); P2-C27, 1.836(2); C1-N1-P1, 133.7(1); N2-P1-C5, 105.5(1); N1-P1-C5, 114.9(1); P1-N2-P2, 108.5(1); P1-N2-C17, 121.6(1); P2-N2-C17, 128.3(1); N2-P2-C21, 109.5(1); N2-P2-C27, 107.0(1); C21-P2-C27, 104.3(1).

Aufgrund des Substitutionsmusters ist die Doppelbindung zwischen N1 und P1 lokalisiert. Diese ist mit 1.536(1) Å etwas kürzer als in dem Phosphanyliminophosphonamin **74**. Die Struktur besitzt starke Ähnlichkeit zu den von BRAUNSTEIN *et al.* und BALAKRISHNA *et al.* beschriebenen Beispielen dieser Verbindungsklasse.^[37-38] In Tabelle 15 sind ausgewählte strukturelle Parameter der drei Verbindungen gegenübergestellt. In allen Strukturen wird eine trigonal-planare Konfiguration um das zentrale Stickstoffatom beobachtet, was anhand der Winkelsummen von fast 360° belegt werden kann. Aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppe ist der P1-N2-P2-Winkel in **76** mit 108.5(1)° der kleinste der genannten Serie.

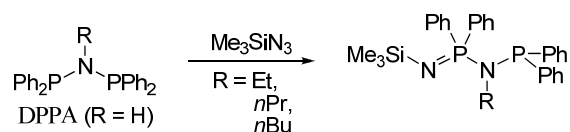
Die Substitutionsmuster beider Phosphoratome in **76** können als tetraedrisch beschrieben werden. Dabei variieren die Winkel um P1 im Bereich von 105.9(1)° bis 114.9(1)°. Die Winkel zwischen den Substituenten an P2 sind alle kleiner als der ideale Tetraederwinkel von etwa 109°, was auf den Einfluss des freien Elektronenpaares am Phosphoratom zurückzuführen ist.

Tabelle 15: Vergleich ausgewählter struktureller Parameter von **76** und der literaturbekannten Phosphanyliminophosphonamine **XI**^[37] und **XII**.^[38]

	 76	 XII	 XIII
d(N1-P1) /Å	1.536(1)	1.535(2)	1.521(3)
d(P1-N2) /Å	1.718(1)	1.693(3)	1.694(2)
d(N2-P2) /Å	1.718(1)	1.723(2)	1.713(2)
Σ<(N2) /°	358.4	359.0	359.6

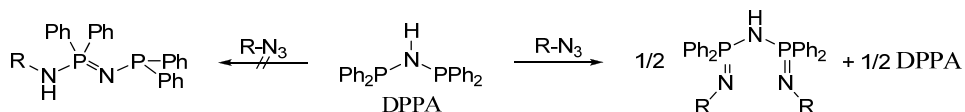
3.1.3 Versuche zur Ausarbeitung einer Synthese von *N*-Phosphanylimino-phosponaminen ausgehend von Bisdiphenylphosphanylamin

Als weiterer idealer Baustein wurde so das Bisdiphenylphosphanylamin (DPPA) erkannt. Dieses ist aus den kommerziell erhältlichen Edukten Ph_2PCl und Hexamethyldisilazan (HMDS) zugänglich und kann auch im Multigramm-Maßstab dargestellt werden.^[42] Durch die Reaktion mit einem Äquivalent eines organischen Azids sollte, analog zu der für Bisdiphenylphosphinomethan (DPPM) beschriebenen Oxidation,^[43] der gewünschte Ligand erhalten werden BALAKRISHNA *et al.* beschrieben in dem Zusammenhang die Umsetzung von *N*-substituiertem DPPA mit Me_3SiN_3 zu den gewünschten Verbindungen (s. *Schema 148*).^[38]



*Schema 148: Einfache Oxidation des N-substituierten DPPA mit Me_3SiN_3 nach BALAKRISHNA *et al.**^[38]

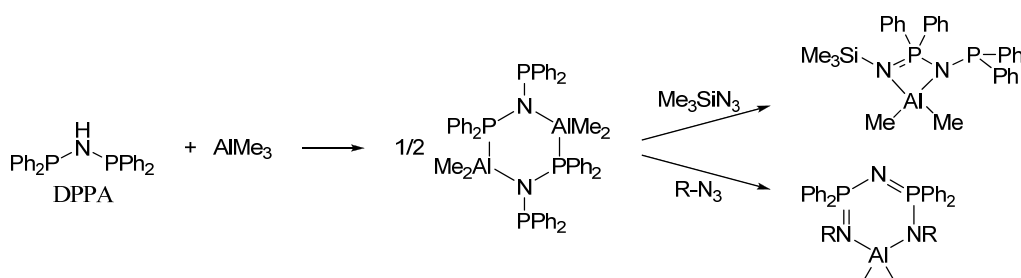
Jedoch zeigten schon BRAUNSTEIN *et al.*, dass die Reaktion von unsubstituiertem DPPA sowohl mit PhN_3 als auch mit Me_3SiN_3 stets in der Bildung des Bisphosphazenamins resultierte.^[37] Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz von 2,6-Diisopropylphenylazid (DippN_3) und $t\text{BuN}_3$ lieferten ebenfalls nur zweifach *P*-oxidierte Produkte.



*Schema 149: Von BRAUNSTEIN *et al.* untersuchte zweifache Oxidation von DPPA mit organischen Aziden (R = Ph, Me_3Si)^[37] und Erkenntnisse im Rahmen der eigenen Arbeit (R = Dipp, *t*Bu).*

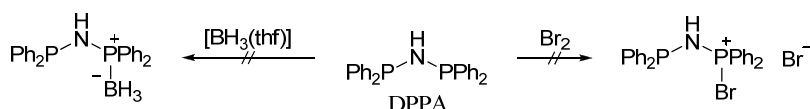
Die Verbindungsklasse der Bisphosphazene wurde ebenfalls schon in der Koordinationschemie verschiedener Metalle angewendet.^[44] Dies führte in jüngster Vergangenheit u. a. zu Seltenerdmetallkomplexen, welche die hochselektive 1,4-Polymerisation von konjugierten Dienen katalysieren.^[45] Da diese Ligandklasse jedoch schon ausgiebig untersucht worden war, wurden die erhaltenen Bisphosphazene nicht weiter untersucht.

BRAUNSTEIN *et al.* verwendeten den erstmals von SCHMIDBAUR *et al.* beschriebenen Aluminium-Komplex $[\text{Al}\{\text{PPh}_2\text{-N-PPh}_2\}\text{Me}_2]_2$,^[46] um diesen mit Me_3SiN_3 an dem nicht ans Aluminiumatom koordinierenden Phosphoratomen zu oxidieren (*Schema 150*).^[37] Mit PhN_3 beobachteten sie jedoch die zweifache Oxidation, welche in eigenen Untersuchungen mit Adamantylazid (AdN_3) bestätigt werden konnte.



Schema 150: Von BRAUNSTEIN *et al.* untersuchte einfache Oxidation des dimeren Aluminiumkomplexes mit Me_3SiN_3 und beobachtete zweifache Oxidation PhN_3 ($R = \text{Ph}$)^[37] und Erkenntnisse im Rahmen der eigenen Arbeit ($R = \text{Ad}$).

Als weitere Möglichkeit der Schützung eines Phosphoratoms wurde im Rahmen dieser Arbeit die Umsetzung von DPPA mit einem Äquivalent des Boran-THF-Addukts untersucht (Schema 151). Jedoch konnte auch bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C kein Umsatz festgestellt werden. Dies widerspricht den Beobachtungen von NÖTH und FLUCK, die das zweifach BH_3 -geschützte DPPA durch Reaktion mit zwei Äquivalenten $[\text{BH}_3(\text{thf})]$ bei Raumtemperatur darstellten und charakterisierten.^[47] Als Ursache muss die Qualität des eingesetzten $[\text{BH}_3(\text{thf})]$ angenommen werden, welches schon längere Zeit gelagert worden war.



Schema 151: Versuch der einfachen Schützung des DPPA mit $[\text{BH}_3(\text{thf})]$ bzw. einfachen Oxidation mit Brom.

Als letzte Option der Modifikation von DPPA wurde versucht, ein Phosphoratom mit Brom zu oxidieren und anschließend mit *tert*-Butylamin in einer KIRSANOV-Reaktion zum Phosphazen umzusetzen (Schema 151). Durch Reaktionskontrollen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte jedoch ein geringer Umsatz zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten festgestellt werden, so dass eine weitere Umsetzung mit primären Aminen unterlassen wurde.

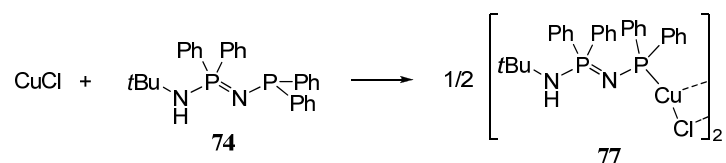
3.2 *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Kupfer-Komplexe

BALAKRISHNA *et al.* beschrieben Komplexe des Rhodiums, Palladiums und Platins mit neutralem *N*-Phosphanyliminophosphonamido-Liganden und zeigten, dass diese sowohl über das Phosphin-Phosphoratom als auch über das Phosphonimid-Stickstoffatom an diese späten Übergangsmetalle koordiniert.^[38] Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit **76** ein analoger *N*-substituierter Neutralligand dargestellt, der eine analoge Koordinationschemie ermöglichen sollte. Das *N*-Phosphanyliminophosphonamin **74** stellt hingegen den ersten unsubstituierten Vertreter dieser Verbindungsklasse dar. Um zu überprüfen, ob das unterschiedliche Substitutionsmuster beider Liganden einen Unterschied in der Koordinationschemie bewirkt, wurden beide Verbindungen als Neutralliganden in der Koordinationschemie von CuCl eingesetzt.

Die Umsetzung von **74** mit CuCl wurde in Acetonitril durchgeführt. Dazu wurden beide Edukte gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit Acetonitril versetzt. Es bildete sich sofort eine

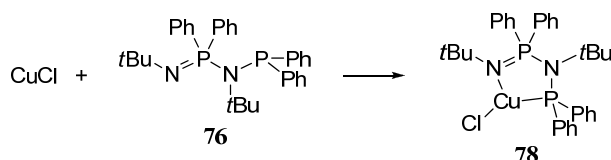
III. Kapitel - NPNP-Komplexe

farblose Suspension. Nach Filtration und Waschen des farblosen Feststoffs konnte der *N*-Phosphanylamino-phosphonimino-Kupfer(I)-Komplex **77** in einer Ausbeute von 80% erhalten werden (Schema 152).



Schema 152: Reaktion von CuCl mit dem Phosphanyliminophosphonamin **74**.

Analog wurde CuCl mit **76** umgesetzt. Es bildete sich eine Suspension eines gelben Feststoffs in gelber Lösung. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Der erhaltene Phosphanyliminophosphonamino-Kupfer(I)-Komplex **78** wurde in einer Ausbeute von 60% isoliert (Schema 153).



Schema 153: Reaktion von CuCl mit Phosphanyliminophosphonamin **76**.

Beide Komplexe zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum je ein scharfes Dublett und ein breites Signal, welches schwer noch als Dublett identifiziert werden kann. Für **77** wird die Resonanz des P(V) gegenüber dem freien Liganden um 6 ppm ins Tieffeld, des P(III) als verbreitertes Signal um etwa 8 ppm ins Hochfeld verschoben detektiert. Für **78** hingegen erscheint die P(V)-Resonanz deutlich verbreitert und gegenüber dem freien NPNP-Liganden **76** um über 20 ppm in Tieffeld verschoben. Die P(III)-Resonanz wird ähnlich wie für den Kupferkomplex **77** um etwa 8 ppm ins Hochfeld verschoben beobachtet. Die deutlich verschiedenen Änderungen in den ^{31}P -NMR-Spektren der Kupfer-Komplexe relativ zu den jeweiligen freien Liganden lassen auf zwei unterschiedliche Koordinationsmodi in Lösung schließen. Die Verbreiterung der P(III)-Resonanz in **77** lässt auf eine Koordination dieses Phosphoratoms an das Kupferatom schließen. Im Umkehrschluss könnte für **78** eine Beteiligung des P(V) an der Koordination vermutet werden.

Um die Koordination beider Komplexe im Festkörper zu untersuchen, wurde jeweils eine einkristalline Probe der Verbindungen röntgenkristallographisch untersucht. Einkristalle von **77** konnten aus einem Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril, THF und Pyridin im Verhältnis 5:5:1 durch Überschichten mit Pentan erhalten werden. Eine einkristalline Probe von **78** wurde durch Überschichten einer Lösung in Dichlormethan mit Pentan erhalten. **77** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem inversionssymmetrischen Dimer in der Elementarzelle. Die Struktur von **78** liegt dagegen in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier identischen Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Beide Festkörperstrukturen sind in *Abbildung 34* dargestellt.

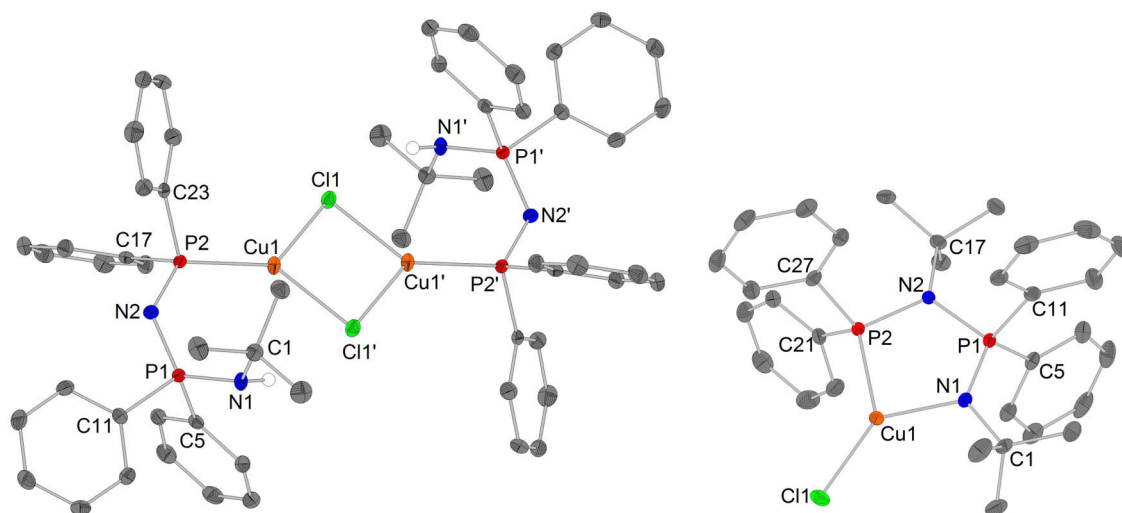
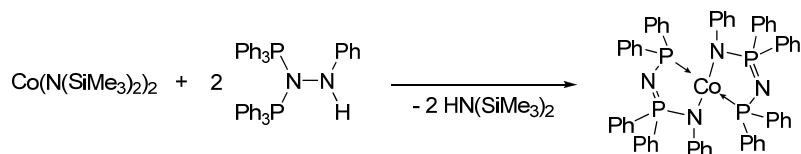


Abbildung 34: Festkörperstrukturen von **77** (links) und **78** (rechts). Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **77**: Cu1-P2, 2.182(2); Cu1-Cl1, 2.301(1); Cu1-Cl1', 2.343(1); N1-P1, 1.651(2); N2-P1, 1.571(2); N2-P2, 1.652(2); P1-C5, 1.808(2); P2-C17, 1.824(2); C5-P1-C11, 104.5(1); N1-P1-N2, 121.0(1); P1-N2-P2, 126.0(1); N2-P2-C17, 102.4(1); C17-P2-C23, 100.1(1); N2-P2-Cu1, 121.6(1). Cl1-Cu1-P2, 133.8(2); Cl1'-Cu1-P2, 129.8(2); Cl1-Cu1-Cl1', 96.3(2); Cu1-Cl1-Cu1', 83.7(2). **78**: Cu1-N1, 1.994(1); Cu1-P2, 2.174(1); Cu1-Cl1, 2.164(1); N1-P1, 1.581(1); N2-P1, 1.721(1); N2-P2, 1.719(1); P1-C5, 1.823(2); P2-C21, 1.831(2); N2-P1-C11, 106.3(1); N5-P1-C11, 113.4(1); P1-N2-P2, 115.6(1); P1-N2-C17, 120.6(1); P2-N2-C17, 122.3(1); N2-P2-Cu1, 104.9(1); C27-P2-Cu1, 115.5(1); N1-Cu1-P2, 91.3(1); N1-Cu1-Cl1, 136.0(1); P2-Cu1-Cl1, 131.8(1).

Wie anhand der spektroskopischen Daten vermutet wurde, lassen sich für die Verbindungen zwei unterschiedliche Koordinationsmodi beobachten. Während für den *N*-substituierten Liganden in **78** ein chelatisierende Koordination beobachtet wird, zeigt der *N*-unsubstituierte Ligand in **77** ein Strukturmotiv, in dem lediglich das Phosphoratom der Phosphanyleinheit an das Kupferatom koordiniert. Die Koordination des Phosphinfragments an das Kupferatom bewirkt im Vergleich zum freien Liganden **74** eine leichte Verkürzung der N2-P2-Bindung von 1.672(2) Å auf 1.652(2) Å und der Bindungen des Phosphors zu den Kohlenstoffatomen der Phenyl-Substituenten. Das übrige Ligandengerüst wird nicht signifikant beeinträchtigt. Die P2-Cu1-Bindung entspricht mit einer Länge von 2.182(1) Å den Bindungen in den chlorverbrückten Kupfer(I)-Phosphino-Komplexen [Cu{PCy₃}Cl]₂ und [Cu{P*o*Tol₃}Cl]₂ (je d(P-Cu) = 2.183(2) Å)^[48] Die Cu1-Cl1/Cl1'-Bindungslängen befinden sich mit 2.301(1) bzw. 2.343(1) Å ebenso in dem Bereich von (2.281(3) - 2.342(3) Å), der für die beiden Beispiele gefunden wurde. Die Koordinationssphäre des Kupferatoms ist trigonal planar mit einer Winkelsumme von 360°. Der Cl1-Cu1-Cl1'-Winkel beträgt dabei 96.3(2)°, der Cu1-Cl1-Cu1'-Winkel 83.7(2)°. Beides stimmt im Rahmen der 3σ-Grenze mit den Werten in [Cu{PCy₃}Cl]₂ überein.^[48a]

In **78** koordiniert der Ligand chelatartig über das Phosphinfragment und das Stickstoffatom der Phosphazeneinheit an das Kupferatom. Ein ähnliches Strukturmotiv wurde bereits von SUSHEV *et al.* für homoleptische Komplexe des Nickels und des Cobalts mit monoanionischen *N*-Phosphanylimidophosphonamido-Komplexe beobachtet, welche sie durch Umlagerung von

Phosphanylhydrazido-Liganden in der Koordinationssphäre der Metalle erhalten hatten (Schema 154).^[49]

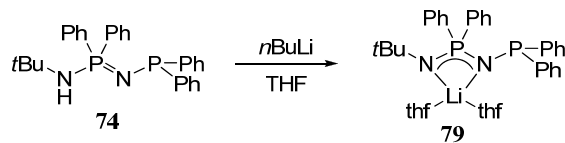


Schema 154: *N*-Phosphanyliminophosphonamido-Cobalt-Komplex nach SUSHEV et al..^[49]

Mit einer Winkelsumme von 359.1° um das Kupferatom ist es trigonal planar von den Liganden umgeben. Aufgrund des Chelatrings ist der N1-Cu1-P2-Winkel mit 96.3(1)° recht spitz. Der N1-Cu1-Cl1-Winkel (136.0(1)°) ist aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom gegenüber dem P2-Cu1-Cl1-Winkel (131.8(1)°) leicht aufgeweitet. Die Spannung im CuN₂P₂-Ring äußert sich in einer Verringerung des P1-N2-P1-Winkels um 7° im Vergleich zum freien Liganden. Die P2-Cu1-Bindung (2.174(1) Å) ist etwas kürzer als in **77** und deutlich kürzer als in [Cu{PoTol₂-C₂H₄-PoTol₂}Cl] (d(P-Cu) = 2.247(2), 2.262(2) Å) mit chelatisierendem Diphosphino-Liganden.^[50] Die N1-Cu1-Bindungslänge (1.994(1) Å) befindet sich zwischen der für den Chelatkomplex [Cu{(NSiMe₃-PPh₂)₂CH₂}I] (2.048(2) Å)^[51] und der in dem Iminophosphoran-Kupfer-Komplex [Cu{NPh-PPh₃}Cl] (1.885(4) Å)^[52] mit linear-kordiniertem Kupferatom. Die schwächere Wechselwirkung zwischen dem Imido-Stickstoffatom und dem Kupferatom in **78** im Vergleich zum letztgenannten Vergleichskomplex äußert sich in einer kürzeren N1-P1-Bindung (1.581(1) Å vs. 1.601(4) Å in [Cu{NPh-PPh₃}Cl]).

3.3 Deprotonierung zum Lithium-*N*-Phosphanyliminophosphonamid

Lithiumiminophosphonamide wurde schon häufig zur Einführung der monoanionischen Liganden in Hauptgruppen- und Übergangsmetall-Komplexe verwendet.^[53] In Analogie dazu sollte das Lithiumsalz des *NH*-substituierten NPNP-Liganden **74** ein ideales Synthon zur Einführung des anionischen *N*-Phosphanyl-iminophosphonamids sein. Darum wurde **74** mit *n*BuLi in THF deprotoniert und seine Koordinationschemie in Lösung und im Festkörper untersucht.



Schema 155: Deprotonierung von **74** zum Lithiumsalz **79**.

Die Deprotonierung verläuft in THF bei 0 °C selektiv zu der dem Lithiumsalz **79**, welche in der Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie in THF zwei Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 18.9 bzw. 40.9 ppm und eine ²J_{PP}-Kopplungskonstante von 135.6 Hz zeigt. Nach Aufarbeitung und Trocknung im Feinvakuum bei Raumtemperatur ist die isolierte Verbindung mäßig löslich in Benzol. Sie zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum in C₆D₆ eine sehr breite Resonanz im Bereich von 17 bis 20 ppm und ein scharfes Dublett bei 38.0 ppm mit einer ²J_{PP}-Kopplungskonstante von

129.6 Hz. Wie zuvor beschrieben lässt sich die weiter im Hochfeld befindliche Resonanz in diesem Ligandensystem dem Phosphor(V)-Atom zugeordnen.^[38, 54] Aufgrund der Verbreiterung dieses Signals kann für die Koordination des Liganden an das Lithiumatom in Lösung ein ähnliches Motiv vermutet werden wie es in dem NPNP-Kupferkomplex **78** mit *N*-substituiertem Liganden beobachtet wurde.

Die Koordination im Festkörper wurde mittels einer Röntgendiffraktometrie an einem Einkristall der Verbindung untersucht, welcher aus THF bei -30 °C erhalten werden konnte. **79** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei identischen Formeleinheiten und zwei zusätzlichen leicht fehlgeordneten THF-Molekülen pro Elementarzelle. Die Koordination des monoanionischen Liganden erfolgt im Festkörper, wie in *Abbildung 35* gezeigt, nur über das NPN-Fragment.

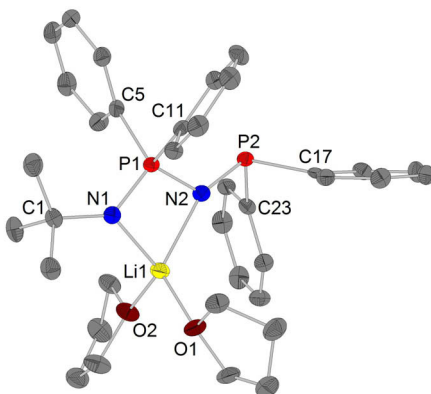


Abbildung 35: Festkörperstruktur von 79. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Li1-N1, 2.026(6); Li1-N2, 2.093(6); Li1-O1, 1.943(6); Li1-O2, 1.943(6); N1-P1, 1.570(3); N2-P1, 1.612(3); N2-P2, 1.670(3); P1-C5, 1.830(4); P2-C17, 1.841(3); C5-P1-C11, 103.8(2); N1-P1-C5, 115.0(2); P1-N2-P2, 125.0(2); N1-P1-N2, 104.3(2); N1-Li1-N2, 75.2(2); O1-Li1-O2, 104.7(3); P1-N1-Li1, 92.0(2); P1-N2-Li1, 88.4(2).

Das Lithiumatom wird von den Stickstoffatomen des Liganden und zwei Sauerstoffatomen in Form eines deutlich verzerrten Tetraeders koordiniert. Der Bisswinkel des Liganden ($\angle(\text{N1-Li1-N2}) = 75.2(2)^\circ$) und die Bindungsstärken der N-Li-Bindungen ($d(\text{N-Li}) = 2.026(6), 2.093(6) \text{ \AA}$) ähneln stark denen von anderen Iminophosphonamido-Liganden in Lithium-Komplexen der Form $[\text{Li}\{(\text{NR})_2\text{PPh}_2\}_2\text{L}_2]$.^b Im Gegensatz zum freien Liganden ist die N1-P1-Bindung mit einer Länge von $1.570(3) \text{ \AA}$ nicht als Einfachbindung zu beschreiben und damit im Einklang mit einer Delokalisierung der negativen Ladung in dem NPN-Fragment. Die N2-P1-Bindung ist mit $1.612(3) \text{ \AA}$ nur marginal kürzer und damit in einem Bereich wie in dem Lithium-Komplex $[\text{Li}\{(\text{NPPh}_2)_2\text{PPh}_2\}\text{thf}_2]$ ($d = 1.601(1) \text{ \AA}$), in dem ebenfalls an der Koordination unbeteiligte Ph_2P -Einheiten vorliegen.^[56]

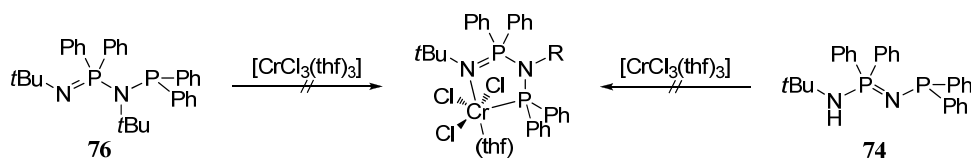
3.4 Versuche zur Synthese von *N*-Phosphanyliminophosphonamido-Komplexen des Chroms

Die von SYDORA *et al.* dargestellten Chromkomplexe mit *N*-Phosphanylamidino- und -amidinato-Liganden zeigten eine erhebliche Aktivität als Ethenoligomerisierungskatalysatoren.^[16] Aus diesem

^b R = Me_3Si , L = py: $\angle(\text{N-Li-N}) = 76.5(1)^\circ$, $d(\text{N-Li}) = 2.052(4), 2.124(4) \text{ \AA}$.^[55] R = Me_3Si , L = thf: $\angle(\text{N-Li-N}) = 77.4(4)^\circ$, $d(\text{N-Li}) = 2.044(9), 2.077(9) \text{ \AA}$.^[53c] R = Ph_2P , L = thf: $\angle(\text{N-Li-N}) = 75.4(1)^\circ$, $d(\text{N-Li}) = 2.061(3), 2.067(3) \text{ \AA}$.^[56]

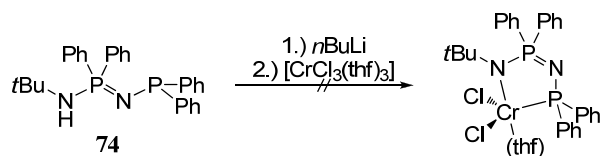
Grund wurde versucht die dargestellten *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Liganden **74** und **76** als Neutralliganden in die Koordinationssphäre des dreiwertigen Chroms einzuführen.

Die Umsetzung der *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Liganden mit $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ erfolgte analog zur den von SYDORA *et al.* beschriebenen Synthesen in THF bei Raumtemperatur.^[16] Trotz längerer Reaktionszeit von 24 Stunden konnte keine Farbänderung der violetten Lösungen beobachtet werden. Massenspektrometrisch konnte keine Komplexbildung nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde die Reaktionslösung für 12 Stunden auf 60 °C erwärmt, woraufhin eine braune Lösung erhalten wurde. Mittels massenspektrometrischer Analyse konnte erneut keine Komplexbildung nachgewiesen werden. Erfolgte die Reaktionsführung in Dichlormethan konnte sofort bei der Zugabe des Lösungsmittels zu einem Gemenge beider Reaktanden eine Braunfärbung beobachtet werden. Dies deutet entweder auf eine unselektive Reaktion oder auf ungewollte Redoxreaktionen hin.



Schema 156: Versuche zur Synthese von NPNP-Chrom-Komplexen mit neutralen *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Liganden ($R = t\text{Bu}, \text{H}$).

Da es gelang das Iminophosphonamin **74** mit *n*BuLi zu deprotonieren wurde untersucht ob sich das Lithium-Iminophosphonamid **79** als geeignetes Reagenz zur Übertragung eines monoanionischen NPNP'-Liganden auf $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ erweisen kann. Dazu wurde das frei Iminophosphonamin **74** *in situ* mit *n*BuLi in THF deprotoniert und dann zu einer auf -10 °C gekühlten Lösung von $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF getropft. Zunächst konnte keine Reaktion an einem Farbumschlag beobachtet werden. Nach Auftauen auf etwa 0 °C konnte jedoch ein Farbumschlag zu dunkelbraun wahrgenommen werden. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein brauner Feststoff isoliert. Die mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie erhaltenen Daten konnten keinem definiertem Produkt zugeordnet werden. Eine Charakterisierung mittel NMR-Spektroskopie war aufgrund fehlender Vergleichsspektren ähnlicher paramagnetischer Verbindungen nicht möglich.



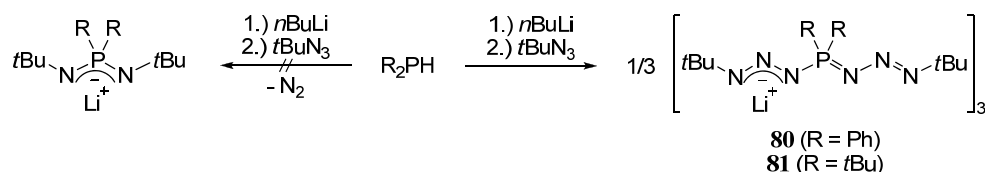
Schema 157: Versuch der Synthese von NPNP-Chrom-Komplexen mit monoanionischem *N*-Phosphanyliminophosphonamido-Liganden.

3.5 Lithiumstabilisierte Phosphoniumbistriazenide

Da es gelang, durch eine einfache Modifizierung des Iminophosphonamins **75** den neuen *NtBu*-substituierten NPNP-Liganden **76** zu synthetisieren, wurde angestrebt, die Synthese der Vorstufen der

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

Form $\text{RNH-PR}'_2=\text{NR}$ zu vereinfachen. Für den NPN-Liganden $\text{Me}_3\text{SiNH-PPh}_2=\text{NSiMe}_3$ ist die Darstellung ausgehend von Ph_2PH und Me_3SiN_3 beschrieben worden.^[3, 7] Die Reaktion erfordert allerdings Temperaturen von 68 °C, was jedoch nicht kompatibel mit allen organischen Aziden ist, da diese je nach Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnis sehr instabil gegenüber Hitze sind.^[57] Um hohe Temperaturen zu umgehen, wurde versucht, die Nukleophilie des Phosphans zu erhöhen. So wurden Ph_2PH und $t\text{Bu}_2\text{PH}$ zunächst mit $n\text{BuLi}$ in THF deprotoniert und daraufhin mit *tert*-Butylazid versetzt. Diese Synthesestrategie wurde in ähnlicher Weise für die Reaktion des sehr labilen Cyanogenazids (NC-N_3) mit Ph_2PNa zum Natriumsalz des Iminophosphonamids genutzt.^[58] Anders als bei der normalen STAUDINGER-Reaktion konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Charakterisierung der nach Aufarbeitung isolierten Produkte mittels Elementaranalyse ergab einen deutlich zu hohen Stickstoffanteil als für die gewünschten Produkte zu erwarten war. Für die Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PH}$ konnte im ESI-Massen-Spektrum der Molekülonen-Peak des zweifachen STAUDINGER-Addukts $[\text{tBu}_2\text{P}(\text{N}_3\text{HtBu})_2]^+$ gefunden werden. Durch Röntgenstrukturanalysen konnte schließlich gezeigt werden, dass sich um die Phosphoniumbistriazenid-Verbindungen **80** und **81** (*Schema 158*) handelt. Diese sind thermisch sehr stabil und lassen sich über mehrere Monate unter Inertgasatmosphäre ohne Zersetzung lagern.



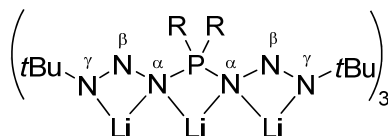
*Schema 158: Anionische STAUDINGER-Reaktion zu den Phosphoniumbistriazeniden **80** und **81**.*

Im ^{31}P -NMR-Spektrum in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ im Verhältnis von 5:1 zeigt **80** ein scharfes Singulett bei 42.0 ppm. Für **81** werden in THF zwei Signale bei 58.9 bzw. 61.1 ppm im Verhältnis von 55:45 beobachtet, was sich durch das Vorliegen zweier verschiedener Spezies in Lösung erklären lässt. Durch Zugabe weniger Tropfen Methanol kann das Gleichgewicht zwischen beiden Spezies vollständig zu der Spezies mit einer chemischen Verschiebung von 57.2 ppm verschoben werden. Wird das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und reines THF zugegeben, erscheinen die ursprünglichen Signale. In CDCl_3 wird lediglich eine Spezies mit der chemischen Verschiebung von 62.8 ppm beobachtet. Beide Verbindungen zeigen im ^7Li -NMR-Spektrum zwei Signale für zwei chemisch nicht äquivalente Lithiumkationen. Im Gegensatz dazu ist das Ligandgerüst in Lösung symmetrisch und zeigt nur jeweils einen Signalsatz für die *tert*-Butylgruppen bzw. die aromatischen Protonen und Kohlenstoffatome. Als charakteristische Signale werden die Protonen der stickstoffgebundenen *tert*-Butylgruppen als Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 1.11 ppm (**80**) bzw. 1.19 ppm (**81**) beobachtet. Die entsprechenden primären Kohlenstoffatome werden im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 29.7 bzw. 29.2 ppm, die quartären bei 60.1 bzw. 58.8 ppm gefunden. Ähnliche Werte wurden von ELFFERDING für das lithiumstabilisierte Cyclopentadienylylidenphosphazid $[\text{Li}\{\text{tBuN}_3\text{-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}]_2$ ^[23] und von ALEXANDROVA *et al.* für die

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

neutralen Phosphazide $t\text{BuN}_3\text{-PR}_3$ ($\text{R} = \text{NMe}_2, \text{pyr}, \text{pip}$)^[22] gefunden. Im ^7Li -NMR-Spektrum lassen sich für beide Verbindungen zwei chemisch verschiedene Lithiumkationen im Verhältnis von 58:42 bzw. 70:30 beobachten, was darauf schließen lässt, dass der Ligand mehrere Lithiumionen auf unterschiedliche Weise koordiniert.

Die trimere Struktur konnte für beide Verbindungen mittels Einkristallstrukturbestimmungen untersucht werden. Einkristalle von **80** wurden aus einer Lösung in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier trimeren Komplexeinheiten und je einem THF-Molekül pro Elementarzelle. Eine einkristalline Probe von **81** konnte durch langsames Einengen einer Lösung in Toluol und THF im Verhältnis 3:1 erhalten werden. **81** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier trimeren Formeleinheiten und je einem fehlgeordneten Toluol-Molekül pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst dabei die Hälfte eines inversionssymmetrischen Trimers. Beide Festkörperstrukturen sind in *Abbildung 36* dargestellt. In *Schema 159* ist eine vereinfachte Darstellung des Koordinationsmusters abgebildet. In beiden Strukturen wird die Fehlordnung einer *tert*-Butylgruppe beobachtet, die jedoch keine Auswirkung auf wichtige strukturelle Parameter hat, so dass diese im Folgenden nicht weiter berücksichtigt wird.



*Schema 159: Vereinfachtes Koordinationsmuster in den Lithiumphosphoniumbistriazendido-Komplexen **80** und **81**.*

Der Phosphoniumbistriazenido-Ligand tritt in beiden Strukturen als tridentater Chelatligand in Erscheinung. Ein solches Strukturmotiv wurde bisher nicht beschrieben oder charakterisiert. Die Koordination des N_3PN_3 -Fragments erfolgt einmal über einen den Iminophosphonamid-Liganden analogen $\text{N}_\alpha\text{PN}_\alpha$ -Chelat und zweimal über einen ungewöhnlichen $\text{N}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\gamma$ -Chelat (*Schema 159*). Die P-N- und N-N-Bindungsabstände zeigen dabei gute Übereinstimmungen zu beschriebenen neutralen Phosphaziden.^[22, 59] Jedes Lithiumatom wird von sechs Stickstoffatomen koordiniert, wobei die Stärke der Li-N-Wechselwirkung stark variiert. Die Li- N_α -Bindungen offenbaren mit Längen von 2.138(10) bis 2.350(11) Å ($\text{N}_3\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}_3\text{Li}$) bzw. 2.234(3) bis 2.345(2) Å ($\text{N}_3\text{P}^{\text{tBu}}\text{N}_3\text{Li}$) große Abstände, die durchweg größer sind als in mononuklearen Iminophosphonamid-Lithium-Komplexen ($d(\text{Li-N}) = 2.044(9) - 2.124(4)$ Å).^[53c, 55-56] Dies lässt sich jedoch auf die hohe Koordinationszahl des Lithiums von sechs und die vergleichsweise geringe Elektronendichte am Stickstoffatom zurückführen. Sowohl die P- N_α -Bindungslängen von 1.621(4) - 1.641(5) Å bzw. 1.644(1) - 1.650(2) Å als auch die N-P-N-Winkel von $101.1(2)^\circ$ bis $101.7(2)^\circ$ bzw. $96.6(1)^\circ$ bis $97.9(1)^\circ$ weisen signifikante Unterschiede zu

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

den bekannten Strukturen $[\text{Li}\{(\text{NSiMe}_3)_2\text{-PPh}_2\}_2\text{L}_2]$ auf.^c Im Vergleich zu letzteren ist der $\text{N}_\alpha\text{-Li-N}_\alpha$ -Bisswinkel in beiden Verbindungen deutlich spitzer ($67.8(3) - 69.2(3)^\circ$ bzw. $64.8(1) - 65.2(2)^\circ$).

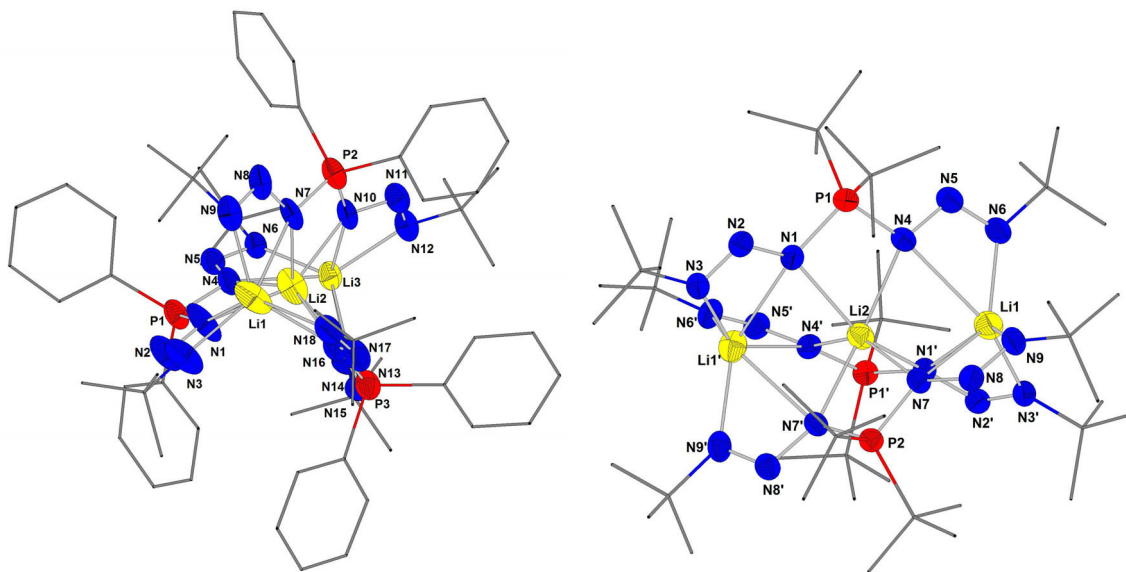


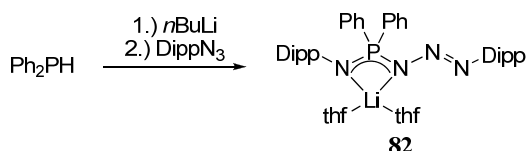
Abbildung 36: Festkörperstruktur von **80** (links) und **81** (rechts). Zur besseren Übersicht sind (fehlgeordnete) Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Für fehlgeordnete *tert*-Butylgruppen ist jeweils die Position mit der höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: $\text{N}_3\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}_3\text{Li}$: Li1/3-N_α , 2.288(10) - 2.553(9); Li1/3-N_γ , 2.094(12) - 2.182(10); Li2-N_α , 2.138(10) - 2.350(11); P-N_α , 1.621(4) - 1.641(5); $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$, 1.357(6) - 1.377(6); $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$, 1.245(5) - 1.276(6); $\text{N}_\alpha\text{-Li1/3-N}_\gamma$, 54.8(3) - 59.4(3); $\text{N}_\alpha\text{-Li2-N}_\alpha$, 67.8(3) - 69.2(3); $\text{N}_\alpha\text{-P-N}_\alpha$, 101.1(2) - 101.7(2); $\text{P-N}_\alpha\text{-N}_\beta$, 109.5(3) - 111.9(4); $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$, 111.2(5) - 113.0(4). $\text{N}_3\text{P}^{\text{tBu}}\text{N}_3\text{Li}$: Li1-N_α , 2.425(4) - 2.559(4); Li1-N_γ , 2.087(4) - 2.161(3); Li2-N_α , 2.234(3) - 2.345(2); P-N_α , 1.644(1) - 1.650(2); $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$, 1.356(2) - 1.371(2); $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$, 1.268(2) - 1.274(2); $\text{N}_\alpha\text{-Li1-N}_\gamma$, 54.4(1) - 56.4(1); $\text{N}_\alpha\text{-Li2-N}_\alpha$, 64.8(1) - 65.2(2); $\text{N}_\alpha\text{-P-N}_\alpha$, 96.6(1) - 97.9(1); $\text{P-N}_\alpha\text{-N}_\beta$, 112.4(1) - 113.0(1); $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$, 111.8(1) - 111.9(1).

Die $\text{N}_\alpha\text{-Li-N}_\gamma$ -Bisswinkel der $\text{N}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\gamma\text{Li}$ -Chelatringe sind ebenfalls spitzer als in dem von NIEGER *et al.* dargestellten Lithiumtriazenidophosphin-Komplex $[\text{Li}\{n\text{PentN}_3\text{-P}^{\text{III}}(\text{NH-2,4,6-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{-2,4,6-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\}(\text{thf})_2]$,^[60] was jedoch auf die deutlich längeren Li-N_α -Bindungslängen von bis zu 2.552(9) Å bzw. 2.559(4) Å zurückzuführen ist. Die Wechselwirkungen zwischen dem Lithiumatom zu den Stickstoffatomen in γ -Position sind deutlich stärker ausgeprägt (2.094(12) - 2.182(10) Å bzw. 2.087(4) - 2.161(3) Å). Die unterschiedlichen Koordinationssphären der Li-Kationen im Festkörper spiegeln in etwa die aus den ^7Li -NMR-Spektren erhaltenen Verhältnisse beider Koordinationsmodi wider und belegen damit, dass die trimere Struktur der Verbindungen in Lösung erhalten bleibt.

Um zu überprüfen, ob die Stabilität der dargestellten Phosphoniumbistriazenide auf der Koordination an das Lithiumatom oder doch auf dem sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe beruht, der eine zur N_2 -Eliminierung nötige *cis*-Konfiguration verhindert, sollte die anionische Variante der STAUDINGER-Reaktion mit einem etwas weniger sterisch anspruchsvollem organischen Azid durchgeführt werden. Dazu wurde Ph_2PH zunächst wie oben beschrieben mit $n\text{BuLi}$ deprotoniert

^c L = thf: $d(\text{P-N}) = 1.572(2), 1.581(2)$ Å, $\angle(\text{N-P-N}) = 110.2(1)$, $\angle(\text{N-Li-N}) = 76.5(1)^\circ$; ^[55] L = pyr: $d(\text{P-N}) = 1.579(4), 1.580(4)$ Å, $\angle(\text{N-P-N}) = 109.4(2)$, $\angle(\text{N-Li-N}) = 77.4(1)^\circ$. ^[53c]

und anschließend mit DippN_3 umgesetzt. Anders als in den oben beschriebenen Umsetzungen konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden. Das isolierte gelbliche Produkt zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum eine scharfe Resonanz bei 20.0 ppm (C_6D_6). Im Protonen-NMR-Spektrum werden im aliphatischen Bereich zwei sehr breite, in einander übergehende Signale mit einem Gesamtintegral von 24 Protonen gefunden. Außerdem werden zwei Multipletts gefunden, die mit einem Integral von jeweils zwei Protonen den Methin-Protonen der Isopropylgruppen zuzuordnen sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden Signalsets für zwei chemisch unterschiedliche Dipp-Reste gefunden. Dies lässt darauf schließen, dass im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Umsetzungen eine unsymmetrische Verbindung gebildet wurde. Aufgrund der beobachteten Gasentwicklung kann vermutet werden, dass mindestens ein Äquivalent N_2 eliminiert wurde. Diese Vermutung wurde durch eine Röntgenkristallstrukturuntersuchen belegt, die zeigte, dass es sich bei der isolierten Verbindung das Lithium-Iminophosphoniumtriazenid **82** handelt. **82** ist gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und polaren Lösungsmitteln. Anders als die Phosphoniumbistriazenide **80** und **81** ist **82** thermisch labil und zersetzt sich auch im Feststoff langsam zu unbekannten Zersetzungsprodukten.^d



Schema 160: Darstellung des Lithium-Iminophosphoniumtriazenids **82**.

Aus einer Lösung in Pentan und THF im Verhältnis von 5:1 konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle erhalten werden. Diese wurden röntgenkristallographisch untersucht und zeigen, dass es sich um das Produkt der einfachen N_2 -Eliminierung handelt. **82** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei identischen Komplexmolekülen pro Elementarzelle. Die Fehlordenungen einer Isopropylgruppe eines Dipp-Rests (55:45) und einer Methylengruppe eines THF-Moleküls (51:49) haben keinen Einfluss auf wichtige strukturelle Parameter, so dass sie im Folgenden außer Acht gelassen werden. Die Festkörperstruktur ist in *Abbildung 37* dargestellt.

Die Koordination an das Lithiumatom erfolgt wie in Iminophosphonamiden über die beiden Phosphor-gebundenen Stickstoffatome. Im Gegensatz zu **80** und **81** werden $\text{Li-N}_{1/2}$ -Bindungslängen (2.073(4) bzw. 2.035(4) Å) beobachtet, die sehr gut mit dem von RECKNAGEL *et al.* beschriebenen Komplex $[\text{Li}\{(\text{NSiMe}_3)_2\text{PPh}_2\}(\text{thf})_2]$ (2.044(9), 2.077(9) Å) übereinstimmen.^[53c] Die P1-N1 -Bindung ist mit einer Länge von 1.588(2) Å deutlich länger als die Doppelbindung in $\text{DippN-PPH}_2\text{-NHDipp}$ (1.543(2) Å) und etwas länger als in dem Kaliumsalz $[\text{K}\{(\text{NDipp})_2\text{PPh}_2\}]_n$ (1.568(2) Å), in dem eine Delokalisierung der negativen Ladung über das NPN-Fragment erfolgt.^[5a]

^d Eine als Feststoff unter Inertgas gelagerte Probe zeigte noch sechs Monaten eine Reinheit von 70% (durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermittelt).

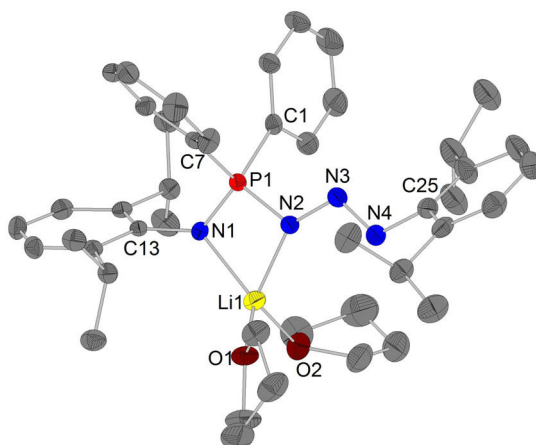


Abbildung 37: Festkörperstruktur von **82**. Für eine fehlgeordnete Isopropylgruppe und eine Methylengruppe eines THF-Moleküls ist jeweils die Position mit der höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Li1-N1, 2.072(4); Li1-N2, 2.035(4); Li1-O1, 1.940(4); Li1-O2, 1.932(4); P1-N1, 1.588(2); P1-N2, 1.638(2); N2-N3, 1.351(2); N3-N4, 1.273(2); N1-Li1-N2, 73.9(1); N1-P1-N2, 99.9(1); P1-N2-N3, 117.3(1); N2-N3-N4, 110.8(2).

Da die P1-N2-Bindung mit einer Länge von 1.638(2) Å in dem Bereich liegt, der für neutrale Phosphazide gefunden wurde (1.606(1) - 1.653(1) Å),^[22, 59] muss auch in diesem Fall von einer Delokalisierung der negativen Ladung über das NPN-Fragment ausgegangen werden. Sowohl die N2-N3- als auch N3-N4-Bindungslänge ist in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen in neutralen Phosphaziden.^[22]

Weder für **80** noch **81** lässt sich die Stickstoffeliminierung thermisch selektiv forcieren um die entsprechenden NPN-Liganden zu erhalten. Für das am Phosphoratom *tert*-Butylgruppen tragende **81** wurden im Massenspektrum Anzeichen auf die einmalige Eliminierung von N₂ gefunden. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob diese auf die Thermolyse unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Analyse mittels ESI-MS oder auf die Hydrolyse durch Feuchtigkeitsspuren in den zur Analyse verwendeten Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Es wurde kein Versuch unternommen, die Verbindungen selektiv zu hydrolysieren.

3.6 Darstellung von Phosphoniumbistriazenido-Kupfer-Komplexen

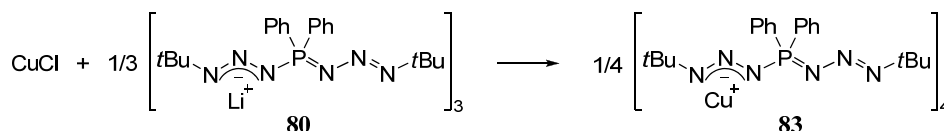
Nach der Isolierung der stabilen Lithium-Phosphoniumbistriazenide sollte untersucht werden, ob sich diese als Transmetallierungsreagentien eignen. Als geeignetes Metallkation für erste Komplexierungsversuche wurde Kupfer(I) identifiziert, da zum einen die Ionenradien von Li⁺ und Cu⁺ nahezu übereinstimmen und zum anderen, weil für *N*-Phosphanyl-iminophosphonamino-Liganden schon gute Erfahrungen zur Komplexierung von CuCl gemacht werden konnten.^c Außerdem wurden bereits Kupfer(I)-Triazenido-Komplexe beschrieben und ihre Koordinationschemie untersucht.^[26, 62]

Das Lithium-Phosphoniumbistriazenid **80** wurde in Acetonitril mit CuCl umgesetzt. Es wurde ein gelber Feststoff isoliert. Dieser konnte mittels Elementaranalyse als eine Verbindung mit der

^c r(Li⁺) = 0.73 Å (KZ 4), 0.90 Å (KZ 6); r(Cu⁺) = 0.74 Å (KZ 4), 0.91 Å (KZ 6).^[61]

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

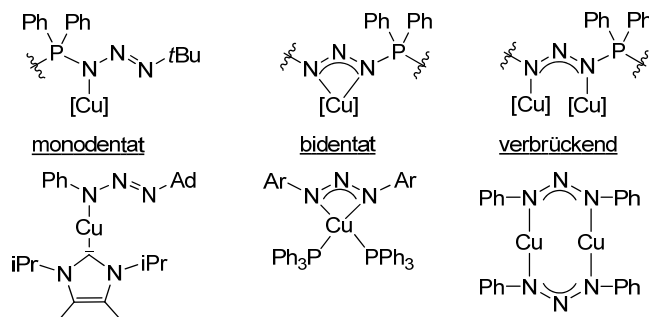
Zusammensetzung Ligand/Cu 1:1 identifiziert werden. Weder im ^{31}P - noch in ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektrum konnte eine signifikante Verschiebung der Resonanzen im Vergleich zu **80** beobachtet werden. Der Beweis für die erfolgreiche Umsetzung konnte mittels Röntgenstrukturanalyse erbracht werden. Durch Untersuchungen an einem Einkristall der Verbindung, der aus einer Lösung in Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wurden, konnte die isolierte Verbindung als der tetramere Kupfercluster **83** charakterisiert werden (*Schema 161*).



*Schema 161: Umsetzung des Lithium-Phosphoniumbistriazenids **80** mit CuCl zum Kupfercluster **83**.*

83 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer inversionssymmetrischen tetranuklearen Formeleinheit pro Elementarzelle. Zusätzlich enthält die Einheitszelle zwei Diethylether-Moleküle. Die Methylgruppen einer *tert*-Butylgruppe sind in ihren Positionen im Verhältnis von 69:31 fehlgeordnet, was jedoch keinen Einfluss auf wichtige Strukturparameter hat, und aus diesem Grund im Folgenden außer Acht gelassen wird.

In der Struktur werden drei verschiedene Koordinationsmodi des Liganden beobachtet, die jeweils schon in Triazenido-Kupferkomplexen beobachtet worden sind (*Schema 162*).



*Schema 162: In **83** verwirklichte Koordinationsmuster in Gegenüberstellung zu bekannten Strukturmotiven in Triazenido-Kupfer(I)-Komplexen.^[26]*

So verbrückt die Ligandeneinheit um P2 mit den Stickstoffatomen in α - und γ -Position zweimal zwischen Cu1 und Cu2, wie es in di- und tetranuklearen Kupfertriazenido-Komplexen gefunden wurde (*Schema 162*).^[26b, 26c, 62] Die Cu-N-Bindungen besitzen in etwa die gleichen Längen. Mit Werten um $1.992(3)\text{ \AA}$ sind sie jedoch deutlich länger als in der dinuklearen Triazenid-Kupfer-Verbindung mit zweifach koordinierten Kupferatomen.^[62b, 62d] Der Cu1-Cu2-Abstand beträgt $2.649(1)\text{ \AA}$ und ist damit deutlich länger als z. B. in dem von JOHNSON *et al.* beschriebenen Komplex $[\text{Cu}\{\text{DippN}_3\text{Dipp}\}]_2$ ($d(\text{Cu}-\text{Cu}) = 2.446(1)\text{ \AA}$).^[62c] Dennoch lässt sich eine schwache Cu-Cu-Wechselwirkung, welche zumeist auf schwache dispersive Kräfte zurückgeführt wird und von Rechnungen belegt wurde, diskutieren.^[63]

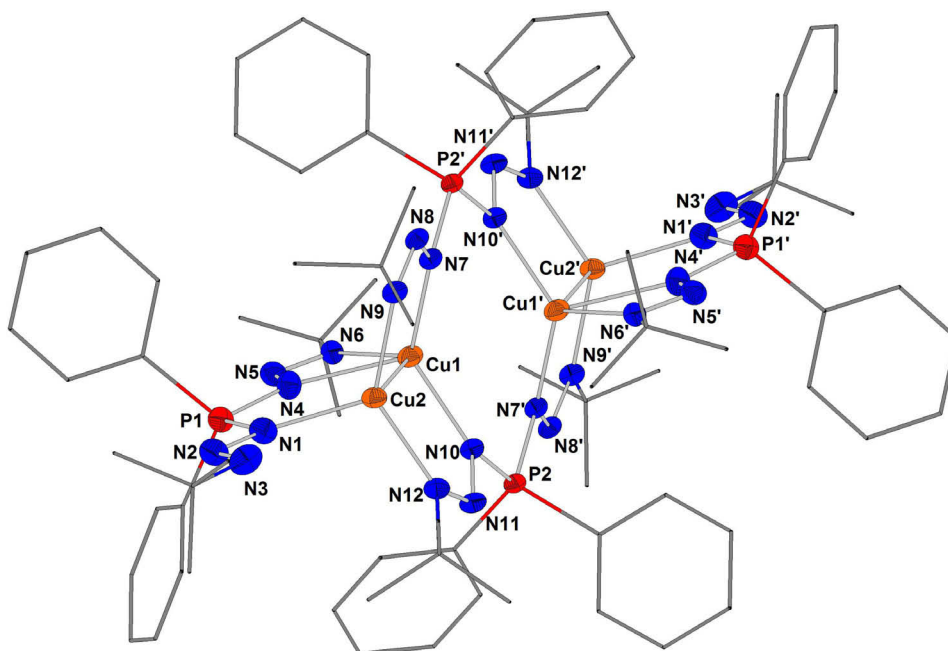


Abbildung 38: Festkörperstruktur von **83**. Zur besseren Übersicht sind enthaltene Diethylether-Moleküle nicht abgebildet. Für eine fehlgeordnete tert-Butylgruppen ist die Position mit der höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: Cu1-Cu2, 2.649(1); Cu1-Cu1', 2.989(1); Cu1-N4, 2.214(3); Cu1-N6, 2.306(3); Cu1-N7, 1.995(3); Cu1-N10, 1.984(3); Cu2-N1, 2.060(3); Cu2-N9, 1.983(3); Cu2-C12, 1.992(3); P1-N1, 1.636(3); P1-N4, 1.622(3); P2-N7, 1.648(3); P2-N10, 1.649(3); N1-N2, 1.369(4); N2-N3, 1.257(4); N4-N5, 1.364(4); N5-N6, 1.262(4); N7-N8, 1.353(4); N8-N9, 1.265; N1-P1-N4, 100.3(2); N7-P2-N10, 103.3(1); N4-Cu1-N6, 56.6(1).

Die trigonal planare Koordinationssphäre ($\Sigma \angle(\text{N}-\text{Cu}-\text{N}) = 359.7^\circ$) von Cu2 wird durch eine Bindung zu N1 in α -Position der Ligandeneinheit um P1 vervollständigt. Dieses Koordinationsverhalten wurde bereits von AN *et al.* in $[\text{Cu}\{\text{PhN}_3\text{Ad}\}(\text{NHC})]^f$ beobachtet,^[26a] jedoch ist in ihrem Beispiel aufgrund der niedrigeren Koordinationszahl des Kupfers eine deutlich geringere Cu-N-Bindungslänge gefunden worden. Da zwei verschiedene Konstitutionen des Liganden in der Festkörperstruktur gefunden wurden, spektroskopisch jedoch nur eine Phosphoresonanz beobachtet wird, muss davon ausgegangen werden, dass sich die Strukturen in Lösung und Festkörper unterscheiden oder ein auf der NMR-Zeitskala schneller Ligandenaustausch stattfindet.

Aus der Mutterlauge der Reaktion konnte durch Übersichten mit Diethylether eine andere Verbindung in einer minimalen Menge auskristallisiert werden, die ebenfalls röntgenkristallographisch untersucht wurde. Dabei handelte es sich um den tetranuklearen Komplex **84**, in dem drei monoanionische Liganden an vier Kupferatome koordinieren. Der Ladungsausgleich geschieht durch einen kupfergebundenen Chlorid-Ligand. Die Koordination an das neutrale CuCl-Fragment erfolgt jedoch lediglich in mit einer 70%igen Wahrscheinlichkeit in dem untersuchten Einkristall. Die Bildung von **84** kann auf die Reaktion des Lithium-Phosphoniumbistriazenids **80** mit einem geringen Überschuss von CuCl zurückgeführt werden (Schema 163).

^f NHC = N-Heterocyclisches Carben (vgl. Schema 162, links).

III. Kapitel - NPNP-Komplexe



Schema 163: Bildung des Kupferclusters **84** durch einen Überschuss an CuCl.

Eine analoge Verbindung konnte durch Umsetzen Lithium-Phosphoniumbistriazenids **81** mit einem Überschuss an CuCl dargestellt werden (Schema 164). Mittels Elementaranalyse konnte belegt werden, dass es sich ausschließlich bei dem isolierten Feststoff um eine Verbindung mit der Zusammensetzung Ligand/Cu/Cl 3:4:1 handelt.



Schema 164: Umsetzung von **81** mit einem Überschuss CuCl zum Kupfercluster **85**.

In Falle von Verbindung **85** wird im Vergleich zu Lithium-Phosphoniumbistriazenids **81** eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum zu 73.1 ppm (CDCl_3) beobachtet. Einkristalle der Verbindung wurden aus einer Lösung in Acetonitril bei -30°C erhalten.

Die Kupfercluster **84** und **85** kristallisieren jeweils in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei tetranuklearen Komplexen pro Elementarzelle. Im Fall von **84** wird eine Fehlordnung zweier *tert*-Butylgruppen beobachtet (67:33 bzw. 63:37). Außerdem befinden sich vier Diethylether-Moleküle in der Einheitszelle, wovon zwei eine leichte Fehlordnung aufweisen. In der Kristallpackung von **85** sind pro asymmetrischer Einheit drei Acetonitril-Moleküle vorhanden.

In beiden Verbindungen wird eine lineare Kette von drei Kupferatomen gefunden ($\angle(\text{Cu1}-\text{Cu2}-\text{Cu3}) = 177.3(1)^\circ$ in **84**; $177.5(1)^\circ$ in **85**). Die Bindungslängen zwischen diesen drei Atomen befinden sich im Bereich von 2.460(1) bis 2.517(1) Å, wie es zuvor für Cu(I)-Cu(I)-Wechselwirkungen in einem dimeren Trispyrazolylborato-Komplex oder einem trinuklearen 2,6-Diaminopyridin-Komplex gefunden wurde.^[64] Der Cu2-Cu3-Cu4-Winkel beträgt $143.3(1)^\circ$ (**84**) bzw. $145.6(1)^\circ$ (**84**), so dass Cu4 deutlich aus der Reihe der drei Kupferatome heraustritt. Die Cu3-Cu4-Bindungslängen sind gegenüber den übrigen Cu-Cu-Abständen deutlich elongiert (2.628(1) bzw. 2.616(1) Å), stimmen jedoch mit den beobachteten Bindungslängen in multinuklearen Cu(I)-Komplexen mit zusätzlichen CuCl-Einheiten überein.^[51] Die Cu4-Cl1-Bindung ist mit 2.296(2) bzw. 2.350(1) Å zwar deutlich länger als z. B. in dem oben beschriebenen *N*-Phosphanyliminophosphonamino-Kupferkomplex **78** (2.164(1) Å), Bindungslängen dieser Größenordnung sind jedoch in elektronenreichen oder sterisch gesättigten Kupferchlorid-Komplexen nicht unüblich.^g

^g vgl. $d(\text{Cu}-\text{Cl}) = 2.319(1)$ Å in $[\text{Cu}(\text{NH}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Cl}]$,^[65] $d(\text{Cu}-\text{Cl}) = 2.330(2)$ Å in $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$,^[66] $d(\text{Cu}-\text{Cl}) = 2.320(4) - 2.350(4)$ Å in $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$.^[67]

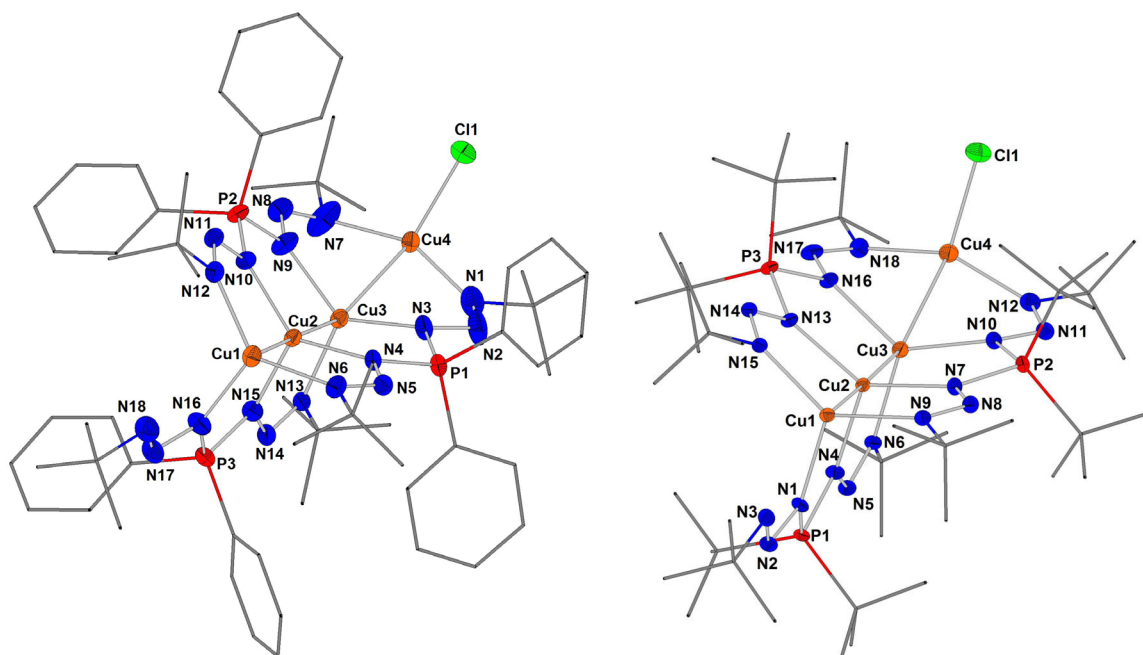
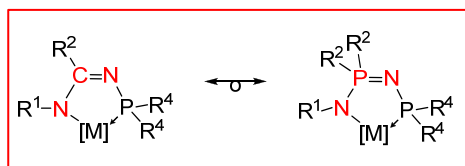


Abbildung 39: Festkörperstrukturen der Kupfercluster **84** (links) und **85** (rechts). Zur besseren Übersicht sind enthaltene Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Für fehlgeordnete Gruppen ist die Position mit der höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen /Å und Winkel /°: **84**: Cu1-Cu2, 2.476(1); Cu2-Cu3, 2.517(1); Cu3-Cu4, 2.628(1); Cu4-Cl1, 2.296(2); Cu1-N6, 1.996(4); Cu1-N16, 2.047(4); Cu2-N4, 1.969(4); Cu2-N15, 2.018(4); Cu3-N3, 2.006(4); Cu3-N13, 2.038(4); Cu4-N1, 1.878(5); Cu4-N7, 2.035(5); Cu1-Cu2-Cu3, 177.3(1); N3-P1-N4, 104.2(2). **85**: Cu1-Cu2, 2.460(1); Cu2-Cu3, 2.481(1); Cu3-Cu4, 2.616(1); Cu4-Cl1, 2.350(1); Cu1-N1, 2.052(2); Cu1-N9, 2.002(2); Cu2-N4, 2.054(2); Cu2-N7, 1.994(2); Cu3-N6, 2.058(2); Cu2-N10, 2.026(2); Cu4-N12, 1.944(5); Cu1-Cu2-Cu3, 177.5(1); N3-P1-N4, 100.6(1).

Die Koordination der Liganden erfolgt ausschließlich über die Stickstoffatome in α - und γ -Position, wobei die Cu-N-Bindungslängen mit Werten von 1.878(5) - 2.047(4) Å bzw. 1.944(2) - 2.058(2) Å zwar deutlich variieren, dieses Verhalten jedoch schon in multinuklearen Kupfer(I)-Pentaazenido-Komplexen beobachtet wurde.^[68] Die Koordinationssphären aller Kupferatome in Bezug auf die Koordination der Stickstoff- bzw. Chloratome ist mit Winkelsummen von mindestens 358.9° als trigonal planar zu beschreiben.

4 Zusammenfassung der Untersuchungen zu NPNP-Komplexen

Die isolobale Analogie zwischen Amidinato- ($[R^1N-CR^2-NR]^-$) und Iminophosphonamido-Liganden ($[R^1N-PR^2-NR]^-$) war das Leitmotiv für die Entwicklung des NPNP-Ligandensystems, welches um eine



Phosphanylgruppe am NPN-Gerüst erweitert ist. Aus einfach zugänglichen Ausgangsverbindungen konnten zwei NPNP-Liganden dargestellt werden. Zum Einen konnte das phosphanylsubstituierte Iminophosphonamin **74** durch eine

zweistufige Reaktionsführung dargestellt werden. Zum Anderen wurde **76** durch Phosphorylierung eines metallierten NPN-Liganden erhalten. Die Koordinationschemie dieses neutralen oder monoanionischen Ligandensystems wurde anhand von drei aus-gewählten Beispielen untersucht. Es

offenbarte sich eine strukturelle Vielfalt.

Im Falle des Kupfer(I)-Komplexes

78 wurde eine 1,4-chelatisierende und für die lithiierte Ver-

bindung **79** eine 1,3-

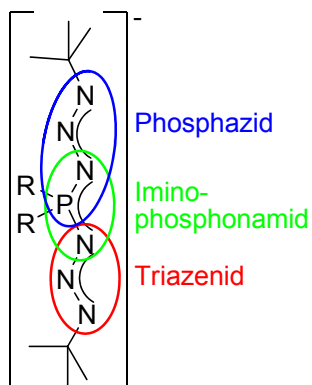
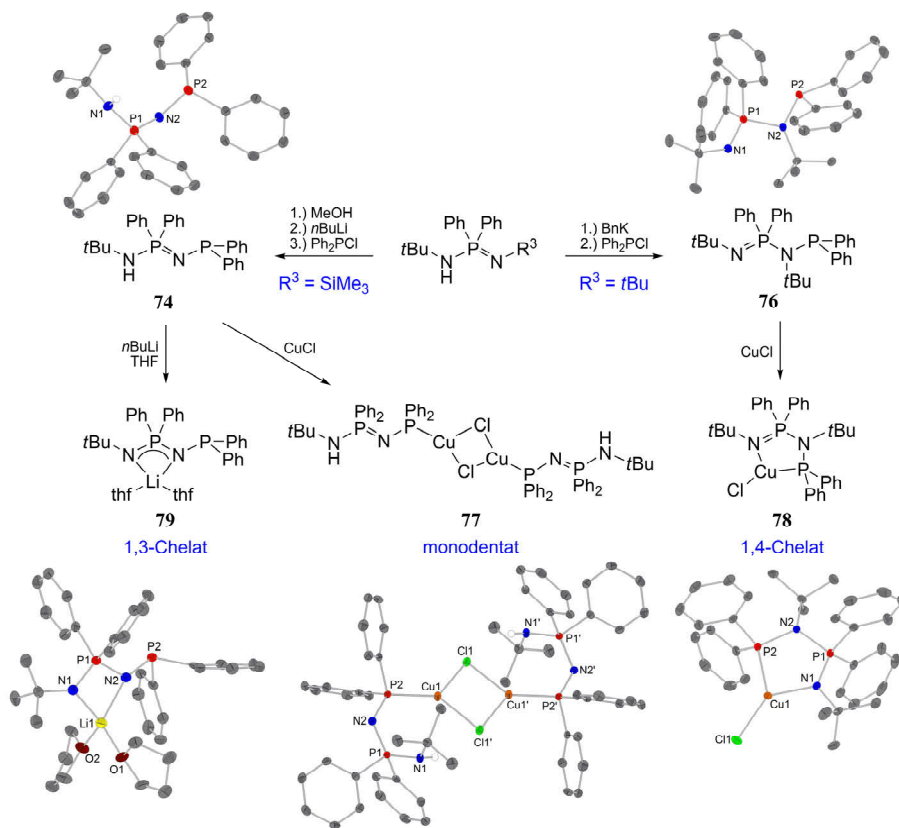
chelatisierende Koor-

dination gefunden. Im Kupfer-komplex

77 wurde hingegen ein mono-dentates

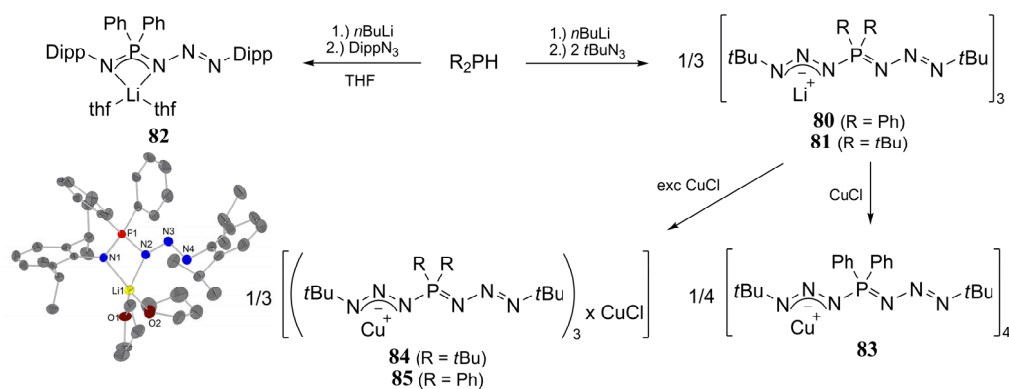
Struktur-motiv beob-

achtet.

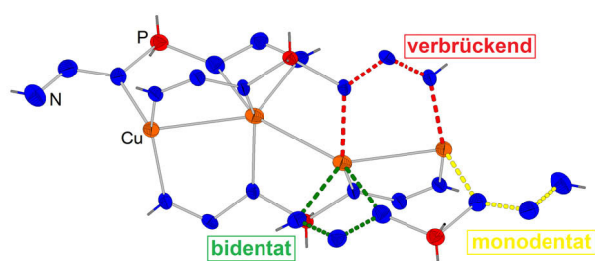


Die Umsetzung von metallierten Dialkylphosphaniden mit organischen Aziden in einer STAUDINGER-Reaktion eröffnete den Zugang zu den bisher unbekannten Phosphoniumbistriazenido-Liganden. Das $[RN_3-PR^2-N_3R]^+$ -Fragment dieser Verbindungen vereint die Struktur motive der Phosphazide (R^2PN_3R), der Iminophosphonamide ($[RN-PR^2-NR]^+$) und der Triazenide ($[R-N_3-R^2]$).

III. Kapitel - NPNP-Komplexe



Im Festkörper und in Lösung zeigen die Lithiumphosphoniumbistriazene $[Li\{(tBuN_3)_2PR_2\}]$ (**80** und **81**) eine trinukleare Struktur. Die Stabilität dieser Verbindungsklasse hängt stark von ihrem Substitutionsmuster ab. So konnte mit der Verbindung **82** das Produkt der einmaligen N_2 -Eliminierung isoliert und charakterisiert werden.



Diese neuartige Ligandklasse lässt sich selektiv auf Kupfer transmetallieren. Es bildeten sich multinukleare Komplexverbindungen wie z. B. des Kupferclusters $[Cu\{(tBuN_3)_2PPh_2\}]_4$ (**83**) in denen den Triazeno-Liganden analoge Koordinationsmodi verwirklicht werden.

5 Beschreibung der Experimente

5.1 Allgemeine Arbeits- und Analysemethoden

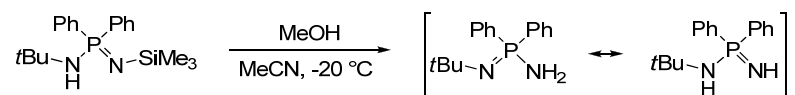
Angaben zu allgemeinen Arbeits- und Analysemethoden wurden in Kap. II, 5.1 gegeben.

5.1.1 Ausgangsverbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt (vgl. Kap. II, XXX): $\text{Ph}_2\text{PNH}t\text{Bu}$,^[41] $\text{Ph}_2\text{P}(\text{N}t\text{Bu})\text{NHSiMe}_3$,^[29b] CuCl ,^{[69]*} Ph_2PH ,^{[70]*} $t\text{Bu}_2\text{PH}$,^{[71]*} DippN_3 ,^[72] (Mit * markierte Verbindungen wurden freundlicherweise von anderen AK-Mitgliedern dargestellt und zur Verfügung gestellt).

5.2 Synthese von *N*-Phosphanylaminophosphoniminen und Vorstufen

5.2.1 Darstellung von $t\text{BuN}=\text{PPh}_2\text{-NH}_2$ (73)

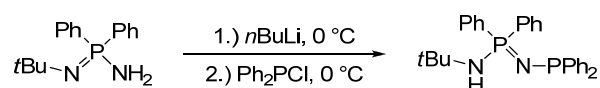


500 mg $t\text{BuNH-PPh}_2=\text{NSiMe}_3$ (1.45 mmol, 1.00 eq) wurden in 6 mL Acetonitril suspendiert, auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 2 mL MeOH (49.4 mmol, 34.06 eq) versetzt. Es wurde über 2 h auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, woraufhin sich eine klare Lösung bildete. Das Lösungsmittel wurde bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum komplett entfernt und der farblose Rückstand bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ im Feinvakuum getrocknet.

Bei längerer Reaktionszeit und Temperaturen über $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wird ein nukleophiler Angriff des MeOH unter Bildung von $\text{MeO-PPh}_2=\text{N}t\text{Bu}$ und $\text{MeO-PPh}_2=\text{NH}$ beobachtet.

Ausbeute: 380 mg (1.40 mmol, 96%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, MeCN-d_3): $\delta = 1.26$ (br, s, 11 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_2$), 7.38-7.45 (m, 6 H, *m,p-Ph*), 7.85-7.92 (m, 4 H, *o-Ph*) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, MeCN-d_3): $\delta = 32.5$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 129.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, *m-Ph*), 131.4 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, *p-Ph*), 132.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, *o-Ph*), 139.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 118.5$ Hz, *ipso-Ph*) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (101.3 MHz, MeCN-d_3): $\delta = 18.3$ (bs) ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{P}$, 272.33 g/mol; ber.(gef.): C, 70.57 (70.24); H, 7.77 (7.72); N, 10.29 (10.36). **HR-ESI-MS:** $m/z = 273.1524$; ber. für $[\text{X}+\text{H}]^+$, 273.1515.

5.2.2 Darstellung von $t\text{BuNH-PPh}_2=\text{N-PPh}_2$ (74)



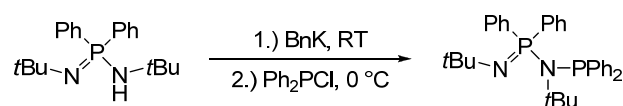
1.56 g $t\text{BuN}=\text{PPh}_2\text{-NH}_2$ (5.73 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 mL THF gelöst, auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 2.3 mL $n\text{BuLi}$ (2.55 M in Hexan, 5.87 mmol, 1.02 eq) versetzt. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 3 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann langsam zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.30 g Ph_2PCl (5.89 mmol, 1.03 eq) in 20 mL THF getropft. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt und das Produkt

mit Toluol extrahiert. Nach Filtration über Celite[®] wurde vollständig eingengt und der Rückstand aus 4 mL Acetonitril bei -30 °C umkristallisiert. Der auskristallisierte Feststoff wurde abfiltriert mit wenig Acetonitril gewaschen und im Feinvakuum bei 60 °C getrocknet.

Einkristalle wurden aus einer Lösung in Acetonitril bei -30 °C erhalten.

Ausbeute: 2.30 g (5.04 mmol, 88%). **¹H-NMR** (400.0 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 2.40 (d, ²J_{HP} = 7.3 Hz, NH), 7.02-7.05 (m, 6 H, *m*-/*p*-Ph), 7.08 (t, ³J_{CP} = 4.2 Hz, 2 H, *p*-Ph), 7.23 (t, ³J_{CP} = 7.4 Hz, 4 H, *m*-Ph), 7.96-8.01 (m, 4 H, *o*-Ph), 8.06-8.10 (m, 4 H, *o*-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 32.2 (d, ³J_{CP} = 3.6 Hz, C(CH₃)₃), 52.7 (d, ²J_{CP} = 3.0 Hz, C(CH₃)₃), 127.6 (s, *p*-Ph, überlagert durch das Signal der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels), 128.2 (d, ³J_{CP} = 6.5 Hz, *m*-Ph), 128.5 (d, ³J_{CP} = 12.6 Hz, *m*-Ph), 130.8 (d, ²J_{CP} = 21.6 Hz, *o*-Ph), 131.1 (d, ⁴J_{CP} = 2.7 Hz, *p*-Ph), 132.5 (dd, ²J_{CP} = 9.5 Hz, ⁴J_{CP} = 1.4 Hz, *o*-Ph), 136.3 (d, ¹J_{CP} = 128.3 Hz, *ipso*-Ph), 149.5 (dd, ¹J_{CP} = 19.2 Hz, ³J_{CP} = 12.6 Hz, *ipso*-Ph) ppm. **³¹P-NMR** (161.9 MHz, C₆D₆): δ = 12.3 (d, ²J_{PP} = 104.8 Hz), 37.8 (d, ²J_{PP} = 104.8 Hz) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₈H₃₀N₂P₂, 456.50 g/mol; ber.(gef.): C, 73.67 (73.27); H, 6.62 (6.73); N, 6.14 (6.36). **HR-ESI-MS:** *m/z* = 457.1956; ber. für [X+H]⁺, 457.1957.

5.2.3 Darstellung von *t*BuN=PPh₂-N*t*Bu-PPh₂ (76)



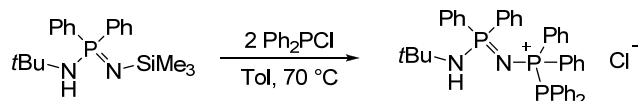
2.00 g *t*BuNH-PPh₂=N*t*Bu (6.09 mmol, 1.00 eq) und 0.83 g BnK (6.37 mmol, 1.05 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit 12 mL THF versetzt. Es wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin auf 0 °C gekühlt und langsam mit 1.15 mL Ph₂PCl (6.41 mmol, 1.05 eq) versetzt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Die farblose Suspension wurde zentrifugiert, die flüssige Phase abdekantiert und im Feinvakuum vollständig eingengt. Der farblose Rückstand wurde in 12 mL Toluol aufgenommen, auf 90 °C erhitzt und heiß filtriert. Die klare farblose Lösung wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und dann für 48 h bei -30 °C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Toluol und Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung der Verbindung in THF erhalten werden.

Ausbeute: 1.93 g (3.77 mmol, 62%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.00 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.67 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 7.13 - 7.17 (m, 10 H, Ph), 7.32 - 7.34 (m, 6 H, Ph), 8.04-8.10 (m, 4 H, *o*-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 34.1 (s, C(CH₃)₃), 34.6 (d, ³J_{CP} = 7.4 Hz, C(CH₃)₃), 52.5 (s, C(CH₃)₃), 66.2 (d, ²J_{CP} = 5.7 Hz, C(CH₃)₃), 127.4 (d, J_{CP} = 11.9 Hz, Ph), 127.7 (s, Ph), 127.7 (s, Ph), 129.6 (d, J_{CP} = 2.5 Hz, Ph), 131.5 (d, J_{CP} = 20.2 Hz, Ph), 132.4 - 132.7 (m, Ph), 138.3 (d,

$^1J_{CP} = 106.2$ Hz, *ipso-Ph*), 138.4 (dd, $^1J_{CP} = 21.6$ Hz, $^3J_{CP} = 8.4$ Hz, *ipso-Ph*) ppm. ^{31}P -NMR (101.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.4$ (d, $^2J_{PP} = 166.8$ Hz), 41.4 (d, $^2J_{PP} = 166.5$ Hz) ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2$, 512.61 g/mol; ber.(gef.): C, 74.98 (74.88); H, 7.47 (7.44); N, 5.46 (5.59). **HR-ESI-MS:** $m/z = 457.1948$; ber. für $[\text{X-Isobuten}]^+$, 457.1957.

5.2.4 Darstellung von $[\text{tBuNH-PPh}_2=\text{N-PPh}_2\text{-PPh}_2]^+\text{Cl}^-$ (72)

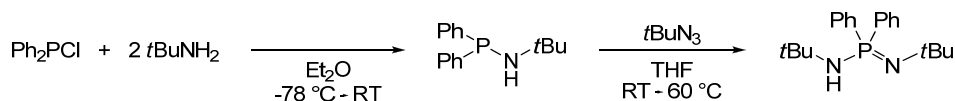


2.00 g $\text{tBuNH-PPh}_2=\text{NSiMe}_3$ (5.81 mmol, 1.00 eq) wurden in 20 mL Toluol gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 1.10 mL Ph_2PCl (6.13 mmol, 1.06 eq) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde langsam auf 70°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 3 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit 5 mL Toluol und 10 mL Pentan gewaschen und am Feinvakuum getrocknet.

Einkristalle wurden aus einer Lösung in Dichlormethan durch Übersichten mit Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute: n. b. ^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.66 (d, $^2J_{HP} = 13.9$ Hz, 1 H, NH), 7.15 (t, $J_{HP} = 8.1$ Hz, 4 H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 7.23 - 7.44 (m, 24 H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$), 7.58 (t, $J_{HP} = 7.04$ Hz, 2 H, $\text{C}_{\text{Ph}}\text{H}$) ppm. $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.7$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 54.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.1 (s, C_{Ph}), 127.4 (s, C_{Ph}), 128.6 (s, C_{Ph}), 129.2 (s, C_{Ph}), 129.3 (s, C_{Ph}), 130.8 (s, C_{Ph}), 131.0 (s, C_{Ph}), 132.2 (s, C_{Ph}), 132.5 (s, C_{Ph}), 132.8 (s, C_{Ph}), 133.6 (s, C_{Ph}), 135.1 (s, C_{Ph}) ppm. ^{31}P -NMR (202.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -19.6$ (d, $^1J_{PP} = 255.8$ Hz, $\text{NPPH}_2\text{-PPh}_2$), 14.9 (d, $^2J_{PP} = 17.3$ Hz, Ph_2PNtBu), 19.8 (dd, $^1J_{PP} = 255.8$ Hz, $^2J_{PP} = 17.3$ Hz, $\text{NPPH}_2\text{-PPh}_2$) ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{P}_3$, 677.13 g/mol; ber.(gef.): C, 70.95 (70.98); H, 5.95 (6.01); N, 4.14 (4.33). **HR-ESI-MS:** $m/z = 641.2391$; ber. für $[\text{X-Cl}]^+$, 641.2399.

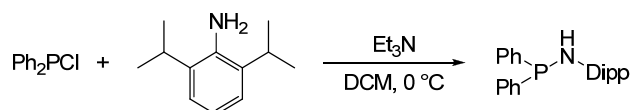
5.2.5 Darstellung von $\text{tBuNH-PPh}_2=\text{NtBu}$ (75)^[9b, 41]



Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Synthesevorschrift von HANGALY.^[9b] Analog zu der von THAPA *et al.*^[41] beschriebenen Synthese wurden 20.0 mL tBuNH_2 (191.4 mmol, 2.14 eq) in 80 mL Diethylether gelöst, auf -78°C gekühlt und langsam mit 16.0 mL Ph_2PCl (89.1 mmol, 1.00 eq) versetzt. Es wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und vom ausgefallenen tBuNH_3Cl abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Feinvakuum entfernt und der farblose Rückstand bei 50°C im Feinvakuum für 6 h getrocknet. Daraufhin wurden 60 mL THF hinzugegeben und 11.4 g tBuN_3 (115.0 mmol, 1.29 eq) langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde auf 60°C erwärmt und für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges tBuN_3 wurden im Feinvakuum entfernt und der farblose Rückstand bei 50°C im Feinvakuum getrocknet.

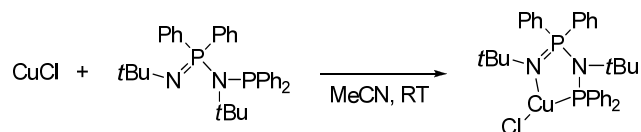
Ausbeute: 25.39 g (77.3 mmol, 87%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.36 (bs, 18 H, NC(CH₃)₃), 2.53 (s, 1 H, NH), 7.05 - 7.11 (m, 6 H, *m,p-Ph*), 7.83 - 7.90 (m, 4 H, *o-Ph*) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 32.7 (bs, NC(CH₃)₃), 35.4 (bs, NC(CH₃)₃), 51.8 (s, NC(CH₃)₃), 51.9 (s, NC(CH₃)₃), 127.9 (d, *m-Ph*, Signal wird vom Lösungsmittel überlagert, eine Bestimmung der Kopplungskonstanten ist nicht möglich), 130.0 (d, ⁴*J*_{CP} = 2.8 Hz, *p-Ph*), 132.5 (d, ²*J*_{CP} = 9.4 Hz, *o-Ph*), 139.4 (d, ¹*J*_{CP} = 125.3 Hz, *ipso-Ph*) ppm. **³¹P-NMR** (101.3 MHz, C₆D₆): δ = -14.6 ppm. **Elementaranalyse:** C₂₀H₂₉N₂P, 328.43 g/mol; ber.(gef.): C, 73.14 (73.25); H, 8.90 (8.97); N, 8.53 (8.68). **HR-ESI-MS:** *m/z* = 329.2144; ber. für [X+H]⁺, 329.2141.

5.2.6 Darstellung von Ph₂P-NH-2,6-*i*-Pr₂C₆H₃^[73]



Die Synthese erfolgte nach einer Modifizierung der Vorschriften von STASCH und AYDEMIR *et al.*^[73] 5.0 mL Ph₂PCl (27.8 mmol, 1.00 eq) wurden bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 5.3 mL DippNH₂ (28.1 mmol, 1.01 eq) und 3.9 mL Et₃N (28.0 mmol, 1.00 eq) in 40 mL DCM getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Feinvakuum komplett entfernt und der Rückstand in 30 mL Hexan aufgenommen. Die farblose Suspension wurde auf 60 °C erhitzt, heiß filtriert und mit 20 mL heißem Hexan nachgewaschen. Die klare Lösung wurde auf etwa die Hälfte des Ausgangsvolumens eingengt und bei -30 °C über Nacht gelagert. Der auskristallisierte farblose Feststoff wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

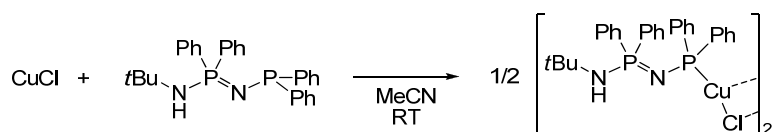
Ausbeute: 8.60 g (23.79 mmol, 85%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.11 (d, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 12 H, CH(CH₃)₂), 3.14 - 3.24 (m, 2 H, CH(CH₃)₂), 3.89 (d, ²*J*_{HP} = 8.2 Hz, 1 H, NH), 7.06 - 7.13 (m, 9 H, C_{Ar}H), 7.47 - 7.52 (m, 4 H, *o-C*_{Ar}H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 24.2 (d, ⁵*J*_{CP} = 1.0 Hz, CH(CH₃)₂), 28.5 (d, ⁴*J*_{CP} = 4.7 Hz, CH(CH₃)₂), 124.1 (d, ⁴*J*_{CP} = 1.5 Hz, *m-Ph*_{Dipp}), 124.6 (d, ⁵*J*_{CP} = 2.3 Hz, *p-Ph*_{Dipp}), 128.7 (d, ²*J*_{CP} = 6.3 Hz, *o-Ph*), 129.1 (s, *p-Ph*), 131.8 (d, ³*J*_{CP} = 20.8 Hz, *m-Ph*), 140.1 (d, ¹*J*_{CP} = 12.6 Hz, *m-Ph*), 142.9 (d, ³*J*_{CP} = 5.4 Hz, *o-Ph*_{Dipp}), 143.0 (d, ²*J*_{CP} = 13.9 Hz, *ipso-Ph*_{Dipp}) ppm. **³¹P-NMR** (101.3 MHz, C₆D₆): δ = 48.5 ppm. **Elementaranalyse:** C₂₄H₂₈NP, 361.46 g/mol; ber.(gef.): C, 79.75 (79.36); H, 7.81 (7.86); N, 3.88 (3.90). **HR-ESI-MS:** *m/z* = 362.2033; ber. für [X+H]⁺, 362.2032.

5.3 Synthese von *N*-Phosphanylaminophosphonimino-Metall-Komplexen5.3.1 Darstellung von $[\text{Cu}\{\text{PPh}_2\text{-N}t\text{Bu-PPh}_2\text{=N}t\text{Bu}\}\text{Cl}]$ (78)

280 mg $t\text{BuN=PPh}_2\text{-N}t\text{Bu-PPh}_2$ (0.55 mmol, 1.02 eq) und 53 mg CuCl (0.54 mmol, 1.00 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit 5 mL Acetonitril versetzt. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde zentrifugiert, die flüssige Phase verworfen, der gelbe Rückstand in 5 mL Diethylether aufgenommen und erneut zentrifugiert. Nach Verwerfen der flüssigen Phase wurde der gelbe Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Dieser ist schwerlöslich in THF, Acetonitril, jedoch sehr gut löslich in Dichlormethan.

Einkristalle wurden aus einer Lösung in Dichlormethan durch Übersichten mit Pentan bei Raumtemperatur erhalten.

Ausbeute: 200 mg (0.33 mmol, 60%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.67 (d, $^4J_{\text{HP}}$ = 1.0 Hz, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.36 - 7.39 (m, 6 H, *m,p-Ph*), 7.52 - 7.62 (m, 6 H, *m,p-Ph*), 7.75 - 7.82 (m, 4 H, *o-Ph*), 8.29 - 8.37 (m, 4 H, *o-Ph*) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 33.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 3.1 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 7.4 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 56.9 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 65.5 (dd, $^2J_{\text{CP}}$ = 4.7 Hz, $^2J_{\text{CP}}$ = 6.0 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 128.6 (d, J_{CP} = 1.1 Hz, *Ph*), 128.6 (d, J_{CP} = 23.0 Hz, *Ph*), 129.6 (s, *Ph*), 132.0 (d, J_{CP} = 2.9 Hz, *p-Ph*), 132.8 (d, J_{CP} = 19.6 Hz, *o-Ph*), 133.1 (d, J_{CP} = 10.0 Hz, *o-Ph*), 134.6 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 21.1 Hz, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.5 Hz, *ipso-Ph*), 137.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 100.7 Hz, *ipso-Ph*) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (101.3 MHz, CDCl_3): δ = 22.5 (bd, $^2J_{\text{PP}}$ = 51.2 Hz), 33.6 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 51.2 Hz) ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{ClCuN}_2\text{P}_3$, 611.60 g/mol; ber.(gef.): C, 62.84 (62.34); H, 6.26 (6.21); N, 4.58 (4.96).

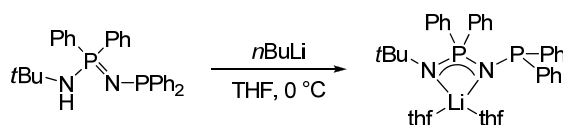
5.3.2 Darstellung von $[\text{Cu}_2\{\text{PPh}_2\text{-N-PPh}_2\text{-NH}t\text{Bu}\}\text{Cl}]_2$ (77)

300 mg $t\text{BuNH-PPh}_2\text{=N-PPh}_2$ (0.66 mmol, 1.00 eq) und 65 mg CuCl (0.66 mmol, 1.00 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit 4 mL Acetonitril versetzt. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Suspension wurde zentrifugiert, die flüssige Phase verworfen, der farblose Rückstand in 5 mL Diethylether aufgenommen und erneut zentrifugiert. Nach Verwerfen der flüssigen Phase wurde der farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Dieser ist schwerlöslich in THF, Acetonitril und Dichlormethan, jedoch sehr gut löslich bei Zugabe von Pyridin.

Einkristalle wurden aus einer Lösung in THF, Acetonitril und Pyridin im Verhältnis 5:5:1 durch Übersichten mit Pentan bei Raumtemperatur erhalten.

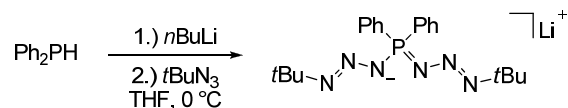
Ausbeute: 300 mg (0.54 mmol, 82%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, pyr-d⁵): δ = 1.32 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.33 (s, NH), 7.25-7.30 (m, 6 H, *m*-/*p*-Ph), 7.31 - 7.34 (m, 2 H, *p*-Ph), 7.37 - 7.42 (m, 4 H, *m*-Ph), 7.25 - 8.34 (m, 4 H, *o*-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, pyr-d⁵): δ = 33.0 (d, ³*J*_{CP} = 4.8 Hz, C(CH₃)₃), 52.8 (d, ²*J*_{CP} = 4.3 Hz, C(CH₃)₃), 128.8 (s, *m*-Ph), 128.9 (d, ³*J*_{CP} = 3.2 Hz, *p*-Ph), 129.4 (d, ³*J*_{CP} = 1.2 Hz, *p*-Ph), 131.8 (d, ³*J*_{CP} = 2.7 Hz, *m*-Ph), 132.0 (d, ²*J*_{CP} = 17.2 Hz, *o*-Ph), 133.6 (d, ²*J*_{CP} = 9.5 Hz, *o*-Ph), 135.8 (dd, ¹*J*_{CP} = 130.0 Hz, ³*J*_{CP} = 3.7 Hz, *ipso*-Ph), 146.0 (dd, ¹*J*_{CP} = 35.4 Hz, ³*J*_{CP} = 10.7 Hz, *ipso*-Ph) ppm. **³¹P-NMR** (101.3 MHz, pyr-d⁵): δ = 18.7 (d, ²*J*_{PP} = 65.2 Hz), 30.3 (bd, ²*J*_{PP} = 65.2 Hz) ppm. **Elementaranalyse:** C₂₈H₃₀ClCuN₂P₂, 550.50 g/mol; ber.(gef.): C, 60.54 (60.51); H, 5.44 (5.35); N, 5.04 (5.84). **HR-ESI-MS:** *m/z* = 1073.2040; ber. für [X₂+H]⁺, 1073.2044.

5.3.3 Darstellung von [Li{N*t*Bu-PPh₂-N-PPh₂}(thf)₂] (79)



210 mg *t*BuNH-PPh₂=N-PPh₂ (0.46 mmol, 1.00 eq) wurden in 4 mL THF gelöst. Es wurde auf 0 °C gekühlt und mit 0.19 mL *n*BuLi (2.55 m in Hexan, 0.48 mmol, 1.02 eq) versetzt. Das Lösungsmittel der klaren gelben Lösung wurde im Feinvakuum komplett entfernt und der farblose Rückstand in 5 mL Pentan aufgenommen, zentrifugiert und die flüssige Phase verworfen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

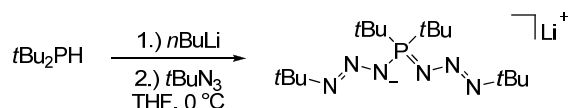
Ausbeute: 200 mg (0.33 mmol, 72%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.29 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.33 - 1.37 (m, 8 H, C_{THF}H₂), 3.49 - 3.54 (m, 8 H, C_{THF}H₂), 7.00 - 7.21 (m, 12 H, *m,p*-C_{Ar}H), 7.53-7.58 (m, 4 H, *o*-Ph), 8.07 - 8.13 (m, 4 H, *o*-Ph) ppm. **¹³C-NMR** (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 25.6 (s, C_{THF}H₂), 35.8 (d, ³*J*_{CP} = 9.3 Hz, C(CH₃)₃), 51.0 (s, C(CH₃)₃), 68.2 (s, C_{THF}H₂), 126.9 (s, *p*-C_{Ar}), 127.6 (d, ³*J*_{CP} = 10.7 Hz, *m*-C_{Ar}), 129.5 (s, *p*-C_{Ar}), 131.6 (d, ²*J*_{CP} = 21.6 Hz, *o*-Ph), 133.0 (dd, ²*J*_{CP} = 8.9 Hz, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz, *o*-Ph), 140.3 - 141.0 (m, *ipso*-Ph, mittels 2D-NMR-lokalisiert, Intensität zu gering zur Bestimmung der Multiplizität), 149.8 - 150.1 (m, *ipso*-Ph, mittels 2D-NMR-lokalisiert, Intensität zu gering zur Bestimmung der Multiplizität) ppm (Ein aromatisches Signal wird vom Lösungsmittel verdeckt und ist nicht lokalisierbar). **³¹P-NMR** (101.3 MHz, C₆D₆): δ = 17.1 - 20.2 (bs), 38.0 (d, ²*J*_{PP} = 129.6 Hz) ppm. **³¹P-NMR** (101.3 MHz, THF-d₈): δ = 18.9 (d, ²*J*_{PP} = 135.6 Hz), 40.9 (d, ²*J*_{PP} = 135.6 Hz) ppm. **⁷Li-NMR** (194.4 MHz, THF-d₈): δ = 1.0 (s) ppm. **Elementaranalyse:** C₃₆H₄₅LiN₂O₂P₂, 606.64 g/mol; ber.(gef.): C, 71.28 (69.90); H, 7.48 (7.45); N, 4.62 (5.48).

5.4 *Synthese von Lithium-Phosphoniumbistriazeniden*5.4.1 Darstellung von $[\text{Li}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PPh}_2\}]_3$ (80)

470 mg Ph_2PH (2.52 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und auf -10°C gekühlt. Es wurden langsam 1.0 mL $n\text{BuLi}$ (2.55 M in Hexan, 2.55 mmol, 1.01 eq) zugetropft, für 1 h gerührt und währenddessen auf 0°C erwärmt. Es bildete sich eine gelbe Lösung. Daraufhin wurden langsam 550 mg tBuN_3 (5.55 mmol, 2.20 eq) hinzugetropft und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde bis zu einem geringen Volumen im Feinvakuum eingengt, der ausgefallene farblose mikrokristalline Feststoff abfiltriert und mit Pentan gewaschen.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer Lösung in THF bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 850 mg (2.18 mmol, 86%). **$^1\text{H-NMR}$** (400.0 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 1.11$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.99-7.03 (m, 4 H, *m-Ph*), 7.08-7.12 (m, 2 H, *p-Ph*), 7.62-7.67 (m, 4 H, *o-Ph*) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 29.7$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 60.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 127.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, *m-Ph*), 130.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, *p-Ph*), 133.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 91.4$ Hz, *ipso-Ph*), 134.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, *o-Ph*) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (161.9 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 42.0$ ppm. **$^7\text{Li-NMR}$** (155.4 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ 5:1): $\delta = 0.7$ (42%), 2.2 (58%) ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{LiN}_6\text{P}$, 390.39 g/mol; ber.(gef.): C, 61.53 (61.71); H, 7.23 (7.23); N, 21.53 (20.38).

5.4.2 Darstellung von $[\text{Li}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PtBu}_2\}]_3$ (81)

0.70 g tBu_2PH (4.79 mmol, 1.00 eq) wurden in 10 mL THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Es wurden langsam 1.9 mL $n\text{BuLi}$ (2.55 M in Hexan, 4.85 mmol, 1.01 eq) zugetropft, für 1 h gerührt und währenddessen auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildete sich eine gelbe Lösung. Daraufhin wurde auf -15°C gekühlt und langsam 1.00 g tBuN_3 (10.9 mmol, 2.11 eq) hinzu getropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum vollständig entfernt und ein beiger Feststoff isoliert.

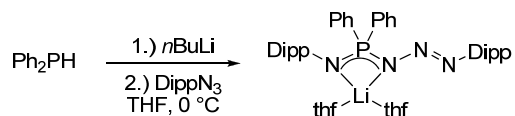
Der Feststoff zeigt, gelöst in aprotischen Lösungsmitteln wie THF, im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zwei Resonanzen bei 58.9 und 61.1 ppm im Verhältnis von 55:45. Durch Zugabe von einem Tropfen Methanol wird nur eine Resonanz beobachtet (57.2 ppm). Durch entfernen des Lösungsmittels und erneuter Aufnahme in THF werden erneut die ursprünglichen Signale beobachtet. In CDCl_3 wird lediglich eine Resonanz bei 62.8 ppm beobachtet.

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und THF im Verhältnis 3:1 durch langsames einengen bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 1.30 g (3.71 mmol, 77%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (s, 18 H, NC(CH₃)₃), 1.20 (d, ³J_{HP} = 12.7 Hz, 18 H, C(CH₃)₃). **¹³C-NMR** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 29.2 (s, C(CH₃)₃), 30.4 (s, C(CH₃)₃), 39.4 (d, ¹J_{CP} = 42.1 Hz, C(CH₃)₃), 58.8 (s, C(CH₃)₃) ppm. **³¹P-NMR** (101.3 MHz, C₆D₆): δ = 62.8 ppm. **⁷Li-NMR** (155.4 MHz, CDCl₃): δ = -0.8 (30%), 1.5 (70%) ppm. **Elementaranalyse:** C₁₆H₃₆LiN₆P, 350.29 g/mol; ber.(gef.): C, 54.84 (54.57); H, 10.36 (10.58); N, 23.98 (23.70). **HR-ESI-MS:** m/z = 345.28858; ber. für [X-Li+2H]⁺, 345.28901.

5.4.3 Darstellung von [Li{DippN₃-PPh₂-NDipp}(thf)₂] (82)



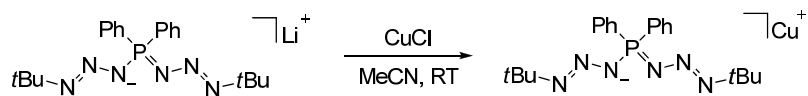
1.88 g Ph₂PH (10.1 mmol, 1.00 eq) wurden in 12 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es wurden langsam 4.0 mL *n*BuLi (2.55 M in Hexan, 10.2 mmol, 1.01 eq) zugetropft, für 1 h gerührt und währenddessen auf Raumtemperatur erwärmt. Es bildete sich eine gelbe Lösung. Daraufhin wurde erneut auf 0 °C gekühlt und langsam 4.20 g DippN₃ (20.7 mmol, 2.05 eq) hinzugetropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Gasentwicklung beobachtet. Es wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand wurde in Pentan aufgenommen, filtriert und bei -30 °C gelagert. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Der Feststoff ist temperaturlabil und zerfällt trotz Lagerung unter Inertgas innerhalb eines halben Jahres bei Raumtemperatur zu 30% zu einer Vielzahl unidentifizierter Abbauprodukte.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einem Lösungsmittelgemisch von Pentan und THF im Verhältnis 5:1 bei -30 °C erhalten werden.

Ausbeute: n. b. **¹H-NMR** (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.92 (bs, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.12 (bs, 12 H, CH(CH₃)₂), 1.40 - 1.44 (m, 8 H, C_{THF}H₂), 3.12 - 3.21 (m, 2 H, CH(CH₃)₂), 3.46 - 3.53 (m, 2 H, CH(CH₃)₂), 3.55 - 3.60 (m, 8 H, C_{THF}H₂), 6.96 - 7.10 (m, 12 H, C_{Ar}H), 7.57 - 7.64 (m, 4 H, *o*-C_{Ar}H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 23.7 (bs, 2 x CH(CH₃)₂), 25.8 (s, C_{THF}H), 28.4 (s, CH(CH₃)₂), 28.9 (s, CH(CH₃)₂), 67.8 (s, C_{THF}H), 122.2 (d, ⁴J_{CP} = 3.6 Hz, *m*-Ph_{Dipp}), 123.2 (s, *m*-Ph_{Dipp}), 123.4 (d, ⁵J_{CP} = 2.5 Hz, *p*-Ph_{Dipp}), 126.6 (s, *p*-Ph_{Dipp}), 128.2 (s, *m*-Ph, vom Lösungsmittelsignal überlagert), 131.0 (d, ³J_{CP} = 2.5 Hz, C_{Ar}), 132.2 (d, ²J_{CP} = 8.6 Hz, *o*-Ph), 141.4 (s, C_{Ar}), 142.6 (d, ¹J_{CP} = 2.2 Hz, C_{Ar}), 144.3 (d, ³J_{CP} = 6.1 Hz, C_{Ar}), 145.8 (s, Ph) ppm. **³¹P-NMR** (101.3 MHz, C₆D₆): δ = 20.0 ppm. **Elementaranalyse:** C₄₀H₆₀LiN₄O₂P, 714,89 g/mol; ber.(gef.): C, 73.92 (73.08); H, 8.46 (8.45); N, 7.84 (7.23). **HR-ESI-MS:** m/z = 537.3401; ber. für [X-Li-N₂+H]⁺, 537.3393.

5.5 Synthese von Phosphoniumbistriazenido-Kupfer-Komplexen

5.5.1 Darstellung von $[\text{Cu}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PPh}_2\}]_4$ (83)

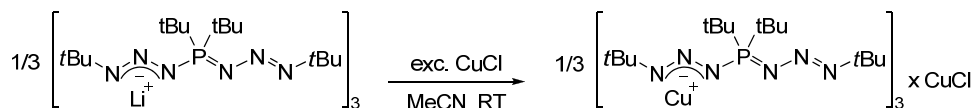


145 mg $[\text{Li}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PPh}_2\}]$ (0.37 mmol, 0.74 eq) und 50 mg CuCl (0.51 mmol, 1.00 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit 4 mL Acetonitril versetzt. Es bildete sich langsam eine gelbe Suspension. Nach 16 h wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der tetrameren Verbindung wurden aus einer Lösung in Diethylether bei -30°C erhalten. Aus der Mutterlauge der Reaktionslösung konnten durch Überschieben mit Diethylether Einkristalle des CuCl-Adduktes $[(\text{Cu}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PPh}_2\})_3\text{CuCl}]$ (70% CuCl) (84) erhalten werden.

Ausbeute: 130 mg (0.29 mmol, 78%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.19$ (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.14-7.20 (m, 4 H, *m-Ph*), 7.39-7.51 (m, 6 H, *p,o-Ph*, z. T. überlagert von unbekannten Nebenprodukten) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.0$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 126.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, *m-Ph*), 130.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, *p-Ph*), 132.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, *o-Ph*) ppm (Das Signal *ipso-Ph* kann aufgrund von Überlagerungen mit unbekannten Nebenprodukten nicht identifiziert werden). **$^{31}\text{P-NMR}$** (101.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 42.9$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{CuN}_6\text{P}$, 447.00 g/mol; ber.(gef.): C, 53.74 (53.37); H, 6.31 (6.28); N, 18.80 (18.99).

5.5.2 Darstellung von $[(\text{Cu}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PtBu}_2\})_3\text{CuCl}]$ (85)



145 mg $[\text{Li}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PtBu}_2\}]$ (0.41 mmol, 0.68 eq) und 60 mg CuCl (0.61 mmol, 1.00 eq) wurden gemeinsam eingewogen und bei Raumtemperatur mit 4 mL Acetonitril versetzt. Es bildete sich langsam eine gelbe Suspension. Nach 16 h wurde der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung konnten aus einer Lösung in Acetonitril bei -30°C erhalten werden.

Ausbeute: 90 mg (0.07 mmol, 49%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.26$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 14.3$ Hz, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.33 (s, 18 H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.8$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 44.2$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 62.7 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. **$^{31}\text{P-NMR}$** (101.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 73.1$ ppm. **Elementaranalyse:** $\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{ClCu}_4\text{N}_{18}\text{P}_3$, 1320.05 g/mol; ber.(gef.): C, 43.67 (44.20); H, 8.25 (8.39); N, 19.10 (19.58).

6 Literatur

- [1] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468.
- [2] (a) A. N. Chernega, R. Gomez, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1415-1417; (b) D. Herskovics-Korine, M. S. Eisen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 307-314; (c) R. Gomez, R. Duchateau, A. N. Chernega, A. Meetsma, F. T. Edlmann, J. H. Teuben, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 217-225; (d) A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* **1998**, *17*, 446-451; (e) S. Aharonovich, M. Botoshansky, Y. S. Balazs, M. S. Eisen, *Organometallics* **2012**, *31*, 3435-3438.
- [3] R. Vollmerhaus, R. Tomaszewski, P. Shao, N. J. Taylor, K. J. Wiacek, S. P. Lewis, A. Al-Humydi, S. Collins, *Organometallics* **2005**, *24*, 494-507.
- [4] (a) R. Vollmerhaus, P. Shao, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **1999**, *18*, 2731-2733; (b) S. Collins, R. Vollmerhaus, Q. Wang, US6268448B1, **2001**; (c) R. Tomaszewski, R. Vollmerhaus, A. Al-Humydi, Q. Wang, N. J. Taylor, S. Collins, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 214-224.
- [5] (a) A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15105-15112; (b) Q. Zhang, X.-Q. Zhang, Z.-X. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10453-10464; (c) Y. Yang, K. Lv, L. Wang, Y. Wang, D. Cui, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6150-6152; (d) S. Li, D. Cui, D. Li, Z. Hou, *Organometallics* **2009**, *28*, 4814-4822.
- [6] (a) H.-J. Cristau, C. Garcia, *Synthesis* **1990**, *1990*, 315-317; (b) O. V. Gusev, N. A. Ustynyuk, T. A. Peganova, A. V. Gonchar, P. V. Petrovskii, K. A. Lyssenko, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 322-331.
- [7] R. L. Stapleton, J. Chai, N. J. Taylor, S. Collins, *Organometallics* **2006**, *25*, 2514-2524.
- [8] (a) S. Collins, T. Ziegler, *Organometallics* **2007**, *26*, 6612-6623; (b) R. A. Stapleton, J. Chai, A. Nuanthanom, Z. Flisak, M. Nele, T. Ziegler, P. L. Rinaldi, J. B. P. Soares, S. Collins, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2993-3004; (c) S. Collins, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 118-138.
- [9] (a) S. Li, W. Miao, T. Tang, W. Dong, X. Zhang, D. Cui, *Organometallics* **2008**, *27*, 718-725; (b) N. K. Hangaly, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [10] G. P. Belov, *Pet. Chem.* **2012**, *52*, 139-154.
- [11] (a) D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2010**, *111*, 2321-2341; (b) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2994-3007.
- [12] (a) S. Tobisch, T. Ziegler, *Organometallics* **2003**, *22*, 5392-5405; (b) D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 816-819; (c) D. S. McGuinness, J. A. Suttill, M. G. Gardiner, N. W. Davies, *Organometallics* **2008**, *27*, 4238-4247; (d) J. R. Briggs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 674-675.
- [13] T. Agapie, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 861-880.
- [14] K. Albahily, S. Licciulli, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Chevalier, K. Schuhen, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, *30*, 3346-3352.
- [15] (a) K. Albahily, V. Fomitcheva, S. Gambarotta, I. Korobkov, M. Murugesu, S. I. Gorelsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6380-6387; (b) K. Albahily, V. Fomitcheva, Y. Shaikh, E. Sebastiao, S. I. Gorelsky, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2011**, *30*, 4201-4210.
- [16] (a) O. L. Sydora, M. Carney, B. L. Small, S. Hutshison, J. C. Gee, WO2010US62281, **2011**; (b) O. L. Sydora, T. C. Jones, B. L. Small, A. J. Nett, A. A. Fischer, M. J. Carney, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2452-2455.
- [17] D. M. Iula, in *Name Reactions for Functional Group Transformation* (Eds.: J. J. Li, E. J. Corey), Wiley, Hoboken, **2007**, 129-151.
- [18] (a) K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 19-65; (b) K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 103-169.
- [19] (a) W. Beck, W. Rieber, H. Kirmaier, *Z. Naturforsch.* **1977**, *32B*, 528-532; (b) G. L. Hillhouse, G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2064-2071; (c) G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, C23-C26.
- [20] M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1248-1261.
- [21] L. LePichon, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3827-3829.
- [22] A. V. Alexandrova, T. Mašek, S. M. Polyakova, I. Cisařová, J. Saame, I. Leito, I. M. Lyapkalo, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1811-1823.
- [23] M. Elfferding, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [24] (a) S.-O. Hauber, F. Lissner, G. B. Deacon, M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871-5875; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6021-6025; (b) S. Westhusin, P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5956-5959; (c) P. Gantzel, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3450-3451; (d) N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall, P. Takolpuckdee, A. K. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, M. R. J. Elsegood, S. H. Dale, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9988-9997; (e) H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6126-6128; (f) H. S. Lee, S.-O. Hauber, D. Vinduš, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4401-4412; (g) H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *49*, 730-735; (h) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, G. Kociok-Köhn, P. A. Procopiou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366-7376; (i) J. T. Leman, A. R.

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

- Barron, J. W. Ziller, R. M. Kren, *Polyhedron* **1989**, 8, 1909-1912; (j) J. T. Leman, J. Braddock-Wilking, A. J. Coolong, A. R. Barron, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4324-4336.
- [25] (a) S.-O. Hauber, J. Woo Seo, M. Niemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 750-757; (b) X.-h. Xie, J.-y. Chen, W.-q. Xu, E.-x. He, S.-z. Zhan, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 373, 276-281; (c) D. F. Back, M. Hörner, F. Broch, G. Manzoni de Oliveira, *Polyhedron* **2012**, 31, 558-564; (d) G. Albertin, S. Antoniutti, M. Bedin, J. Castro, S. Garcia-Fontán, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3816-3825; (e) J. J. Nuricumbo-Escobar, C. Campos-Alvarado, G. Ríos-Moreno, D. Morales-Morales, P. J. Walsh, M. Parra-Hake, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6182-6189; (f) N. G. Connelly, O. D. Hayward, P. Klangsinirikul, A. G. Orpen, P. H. Rieger, *Chem. Commun.* **2000**, 963-964; (g) C. J. Adams, R. A. Baber, N. G. Connelly, P. Harding, O. D. Hayward, M. Kandiah, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2006**, 1749-1757; (h) G. Ríos-Moreno, G. Aguirre, M. Parra-Hake, P. J. Walsh, *Polyhedron* **2003**, 22, 563-568.
- [26] (a) D. An, J. Wang, T. Dong, Y. Yang, T. Wen, H. Zhu, X. Lu, Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4506-4512; (b) L. R. Falvello, E. P. Urriolabeitia, U. Mukhopadhyay, D. Ray, *Acta Cryst. C* **1999**, 55, 170-172; (c) H. S. Lee, M. Niemeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 163-170.
- [27] N. S. Chowdhury, C. GuhaRoy, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 406, 20-26.
- [28] R. Litlabo, H. S. Lee, M. Niemeyer, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6815-6825.
- [29] (a) H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, U. Scholz, R. Herbst, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41B, 1509-1512; (b) C. Qi, S. Zhang, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 70-73.
- [30] S. S. Chitnis, E. MacDonald, N. Burford, U. Werner-Zwanziger, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7359-7361.
- [31] (a) N. Burford, T. S. Cameron, P. J. Ragona, E. Ocando-Mavarez, M. Gee, R. McDonald, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7947-7948; (b) N. Burford, P. J. Ragona, R. McDonald, M. J. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14404-14410.
- [32] M. A. Beckett, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, J. L. Timmis, *Acta Cryst. E* **2010**, 66, o319.
- [33] C. Glidewell, H. D. Holden, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, 171-181.
- [34] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2567-2571.
- [35] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799-3810.
- [36] R. Parthasarathi, V. Subramanian, in *Hydrogen Bonding—New Insights*, 3 (Ed.: S. J. Grabowski), Springer, Dordrecht, **2006**, 1-50.
- [37] P. Braunstein, R. Hasselbring, D. Stalke, *New J. Chem.* **1996**, 20, 337-344.
- [38] M. S. Balakrishna, S. Teipel, A. A. Pinkerton, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1802-1808.
- [39] S. A. Ahmed, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. Mansell, O. St John, *Organometallics* **2006**, 26, 538-549.
- [40] D. A. Dickie, R. A. Kemp, *Acta Cryst. E* **2008**, 64, o1449.
- [41] I. Thapa, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, S. V. Kulangara, R. Chevalier, *Organometallics* **2010**, 29, 4080-4089.
- [42] H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 349, 225-240.
- [43] (a) K. V. Katti, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 413-416; (b) M. W. Avis, M. Goosen, C. J. Elsevier, N. Veldman, H. Kooijman, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 264, 43-60; (c) M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2004**, 23, 5540-5544; (d) A. Hagenbach, S. Athenstädt, H. E. Daróczy, U. Abram, R. Alberto, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2709-2716.
- [44] (a) M. J. Sarsfield, H. Steele, M. Helliwell, S. J. Teat, *Dalton Trans.* **2003**, 3443-3449; (b) J. F. Van der Maelen Uria, S. K. Pandey, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C* **1994**, 50, 671-674; (c) Y. Paul, S. Magotra, S. K. Pandey, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2007**, 37, 705-711; (d) Y. Paul, S. K. Pandey, *J. Coord. Chem.* **2008**, 61, 2655-2662.
- [45] (a) W. Rong, J. Cheng, Z. Mou, H. Xie, D. Cui, *Organometallics* **2013**, 32, 5523-5529; (b) W. Rong, D. Liu, H. Zuo, Y. Pan, Z. Jian, S. Li, D. Cui, *Organometallics* **2012**, 32, 1166-1175.
- [46] H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1403-1410.
- [47] H. Nöth, E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39B, 744-753.
- [48] (a) M. R. Churchill, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 166-171; (b) S. Ramaprabhu, N. Amstutz, E. A. C. Lucken, G. Bernardinelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 871-875.
- [49] V. V. Sushev, A. N. Kornev, Y. A. Min'ko, N. V. Belina, Y. A. Kurskiy, O. V. Kuznetsova, G. K. Fukin, E. V. Baranov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 879-889.
- [50] S. Daly, M. F. Haddow, A. G. Orpen, G. T. A. Rolls, D. F. Wass, R. L. Wingad, *Organometallics* **2008**, 27, 3196-3202.
- [51] G. Ma, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2010**, 29, 4251-4264.
- [52] A. Maurer, D. Fenske, J. Beck, W. Hiller, J. Strähle, E. Böhm, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43B, 5-11.
- [53] (a) A. Recknagel, M. Witt, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, C40-C44; (b) M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2173-2177; (c) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 327-335; (d) H. Schumann, J. Winterfeld, H. Hemling, F. E. Hahn, P. Reich, K.-W. Brzezinka, F. T. Edelmann, U. Kilimann, M. Schäfer, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 395-404; (e) R. Boese, M.

III. Kapitel - NPNP-Komplexe

- Düppmann, W. Kuchen, W. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 837-845; (f) B. Nekoueishahraki, H. W. Roesky, G. Schwab, D. Stern, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9174-9179.
- [54] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2691-2720.
- [55] E. Müller, J. Müller, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, 119, 121-126.
- [56] A. N. Kornev, V. V. Sushev, Y. S. Panova, N. V. Belina, O. V. Lukyanova, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, G. A. Abakumov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2011**, 51, 874-881.
- [57] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188-5240; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320-5374.
- [58] M. Taillefer, N. Inguibert, H.-J. Cristau, L. Jager, K. Merzweiler, *Chem. Commun.* **1999**, 565-566.
- [59] G. C. Fortman, B. Captain, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1808-1810.
- [60] M. Nieger, E. Niecke, M. Larbirg, *private Mitteilung an die Cambridge Structural Database* **2011**, CCDC 841785.
- [61] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin/New York, **1995**.
- [62] (a) I. D. Brown, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 480-485; (b) E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 583, 31-40; (c) A. L. Johnson, A. M. Willcocks, S. P. Richards, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8613-8622; (d) C. Lego, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1784-1789.
- [63] H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5333-5342.
- [64] (a) C. Mealli, C. S. Arcus, J. L. Wilkinson, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 711-718; (b) M.-S. Tsai, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 514-515.
- [65] C. Nather, A. Beck, *Acta Cryst. E* **2004**, 60, m1008-m1009.
- [66] B. E. Green, C. H. L. Kennard, G. Smith, B. D. James, A. H. White, *Acta Cryst. C* **1984**, 40, 426-428.
- [67] P. F. Barron, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1099-1106.
- [68] (a) J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 409-410; *Angew. Chem.* **1985**, 97, 419-420; (b) R. Schmid, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44B, 105-105.
- [69] G. Jander, E. Schweda, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 16. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **2006**.
- [70] (a) P. H. M. Budzelaar, J. A. van Doorn, N. Meijboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, 110, 420-432; (b) H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adan, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3424-3430.
- [71] J. Meiners, A. Friedrich, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 6331-6338.
- [72] L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, 22, 3841-3854.
- [73] (a) M. Aydemir, A. Baysal, N. Gürbüz, İ. Özdemir, B. Gümgüm, S. Özkar, N. Çaylak, L. T. Yıldırım, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24, 17-24; (b) A. Stasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1930-1933; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1966-1969.

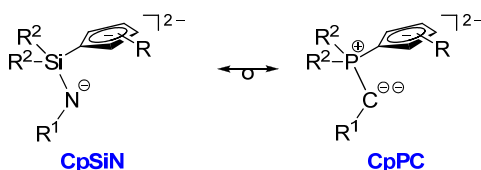
Allgemeine Zusammenfassung

1 Allgemeine Zusammenfassung

Motivation dieser Arbeit war die Suche nach neuartigen Übergangsmetall-Ligand Leitstrukturen für Komplexe, die ein Potential in der katalytischen Olefinoligomerisation und -polymerisation besitzen können. In drei Hauptkapiteln II - IV wurden unterschiedliche Strategien verfolgt, um in der Katalyse bewährte, privilegierte Chelatligandmotive durch Austausch oder Verknüpfung von Baueinheiten des Ligandrückgrates so zu modifizieren, dass innovative Strukturen entstehen, deren Struktur-Wirkungsbeziehung es zu untersuchen galt.

1.1 Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexe

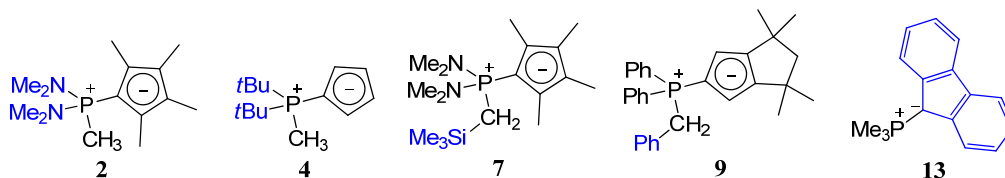
Das erste Kapitel befasste sich mit der Darstellung von Cyclopentadienylidenphosphoran-Komplexen (CpPC) mit Metallen der vierten Gruppe sowie des Vanadiums und Chrms. Als grundlegendes Konzept diente die isoelektronische (und isolobale) Analogie des zweifach deprotonierten Phosphorylid-Liganden (CpPC) mit dem ausgiebig untersuchten Cyclopentadienylsilylamido-Ligandsystem (CpSiN).



Schema 165: Isolobalanalogie zwischen den dianionischen Cyclopentadienylsilylamido- und Cyclopentadienylidenphosphoran-Liganden.

Cyclopentadienylidenphosphoran-Liganden

CpPC-Liganden waren in der eigenen Arbeitsgruppe erst ansatzweise etabliert (für $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Me}_4$, $\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}$, Cp^{TM} ; $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$, Me). Diese Arbeit legte die Grundlage für eine breitere Variation der Substituenten am Cyclopentadienylring ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4$, Flu), am ylidischen Kohlenstoffatom ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, Ph) und am Phosphoratom ($\text{R}^2 = \text{NMe}_2$, tBu). Eine Auswahl der neuen Liganden ist in Schema 166 gezeigt.



Schema 166: Ausgewählte Beispiele im Rahmen dieser Arbeit dargestellter Phosphorylide.

Lithiumphosphoniumdi- und triylide

Als geeignete Synthone zur Übertragung monoanionischer CpPC-Fragmente wurden vier neue Lithiumphosphoniumdiylide dargestellt. Drei dieser im Festkörper als *head-to-tail*-verbrückte Dimere vorliegenden Verbindungen konnten röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

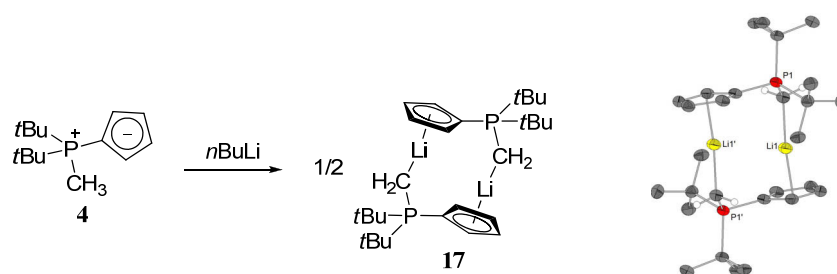


Abbildung 39: Deprotonierung von **4** zum Lithiumphosphoniumdiylid **17** und seine Kristallstruktur.

Durch zweifache Deprotonierung von **13** konnte zudem ein weiteres Beispiel der bisher nur in geringer Anzahl beschriebenen Phosphoniumtriylide (**21**) isoliert werden. Es zeigt zwei flächenverknüpfte Heterokubane als zentrales Strukturmotiv.

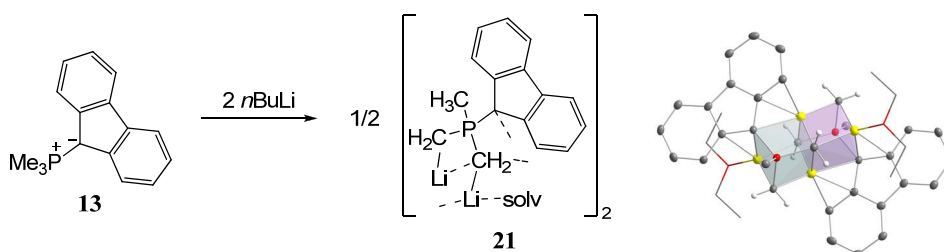


Abbildung 40: Zweifache Deprotonierung von **13** zum Lithiumphosphoniumtriyliid **21** und seine Kristallstruktur.

LEWIS-Säure-Base-Addukte der zwitterionischen Liganden

Die hohe LEWIS-Basizität der zwitterionischen Cyclopentadienylidenphosphorane wurde anhand von LEWIS-Säure-Base-Addukten veranschaulicht. So können die CpPC-Liganden entweder neutrale Liganden aus Metallvorläuferkomplexe verdrängen oder aber die Koordinationssphäre der Metalle aufweiten (vgl. *Abbildung 41*). So wird in Komplexen des vierwertigen Zirkoniums eine quadratisch pyramidale Koordination des Zirkoniumatoms ausgebildet. Bei der Reaktion von Titantetrachlorid mit den Liganden wird dagegen ein Chlorido-Ligand verdrängt und ein kationisches *three-legged piano-stool*-Motiv (**39**) gebildet. Der verdrängte Chlorido-Ligand wird von überschüssigem Titantetrachlorid zu einem anionischen Gegenion abgefangen. Das *three-legged piano-stool*-Motiv findet sich weiterhin in den paramagnetischen Vanadium(III)- und Chrom(III)-Trichlorido-Komplexen wieder.

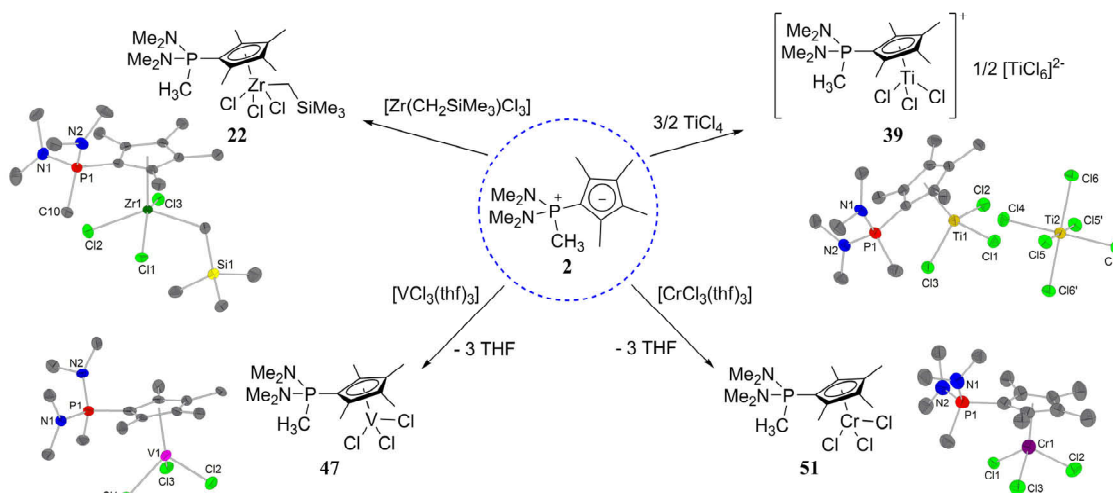
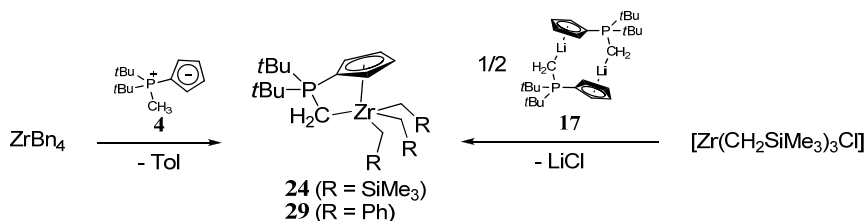


Abbildung 41: Darstellung von CpPC-LEWIS-Säure-Base-Addukten der Metalle der Gruppen 4 - 6.

Metallkomplexe mit monoanionischem CpPC-Ligandfragment

Die Einführung eines monoanionischen Ligandfragments gelang einerseits durch Umsetzung des reaktiven Tetrabenzylzirconiums unter Toluol-Eliminierung, andererseits durch die Umsetzung geeigneter Metallhalogenid-Präkursoren mit Phosphoniumdiyliden unter Salzeliminierung. Zwei Zr-Komplexe konnten isoliert und untersucht werden.



Schema 167: Einführung eines monoanionischen CpPC-Fragments in die Koordinationssphäre eines Zirconiumatoms.

Die Festkörperstruktur des CpPC-Zirconiumtribenzylkomplex **29** (Abbildung 42) offenbarte erstmalig ein *constrained-geometry*-Strukturmotiv, in dem ein zwitterionisches Phosphorylidfragment die zusätzliche Donorfunktion darstellt.

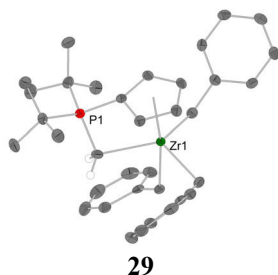


Abbildung 42: Festkörperstruktur der Tribenzylspezies **29** mit *constrained-geometry* Strukturmotiv.

In Abhängigkeit von den sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden konnten in paramagnetischen CpPC⁻-Cr(III)-Komplexen zwei verschiedene Struktur motive beobachtet werden. So zeigt der CpPC-Chromdichloridkomplex **58** eine mononukleare Struktur mit einer chelatisierenden Koordination des Cp-Ringes und der Ylidfunktion an das Metall.

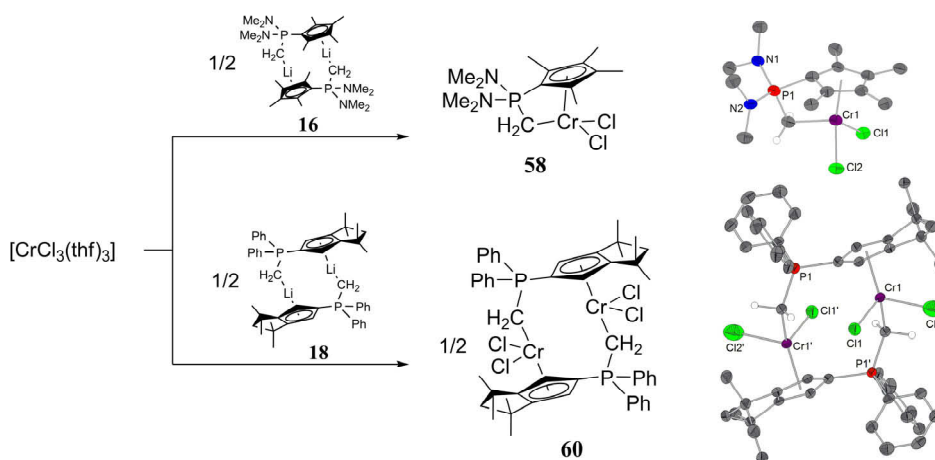


Abbildung 43: *Constrained-geometry* und *head-to-tail-ligandverbrückte* Struktur motive in Chrom(III)-Komplexen mit monoanionischem CpPC-Ligandfragmenten.

Mit der Verbindung **60** und anderen konnten ebenso Beispiele gefunden werden, die im Festkörper das für die Lithiumphosphoniumdiylide typische *head-to-tail*-ligandverbrückte, dinukleare Strukturmotiv zeigen. Mittels massenspektrometrischer Untersuchungen wurden für alle Chromkomplexe in Lösung sowohl mono als auch dinukleare Spezies nachgewiesen.

Zirkoniumkomplexe mit dianionischem CpPC²⁻-Ligandfragment

Zr-Komplexe mit dianionischen CpPC²⁻-Liganden, die in isoelektronischer Analogie zu den CpSiN-Komplexen mit Metallen der vierten Gruppe stehen, konnten auf unterschiedlichen Wegen gewonnen werden. So erwies sich die Reaktion von Lithiumphosphoniumdiyliden mit [Zr(CH₂SiMe₃)₃Cl] als geeignete Methode zur Generierung der Dialkylkomplexe (**25-27**). Die Reaktion verläuft zunächst unter Salzeliminierung zur den Trialkylkomplexen, welche durch Tetramethylsilan-Eliminierung zu den gewünschten Verbindungen weiterreagieren. Die Reaktion von Zr(CH₂SiMe₃)₄ mit den Phosphoryliden **2** und **6** erwies sich ebenfalls als geeigneter Weg zu solchen Komplexen und konnte darüber hinaus auf das höhere Homologe Hafnium übertragen werden.

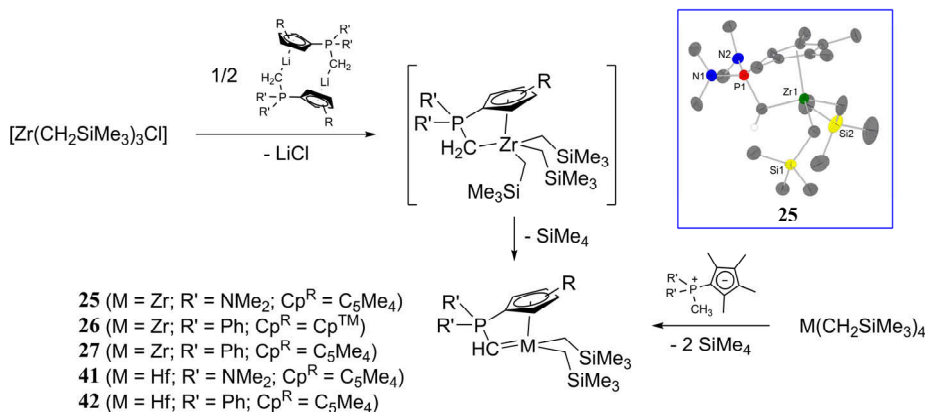


Abbildung 44: Darstellung von CpPC-Zirkonium- und Hafniumkomplexen mit dianionischem Ligandfragment.

Durch geeignete Wahl der Substitution am Liganden und des Zr-Vorläuferkomplexes konnte die Reaktivität der Reaktanden so eingestellt werden, dass die Einführung des CpPC²⁻-Fragments unter Amin-Eliminierung gelang (Abbildung 45), woraus die Darstellung des Chloridokomplexes **34** resultierte.

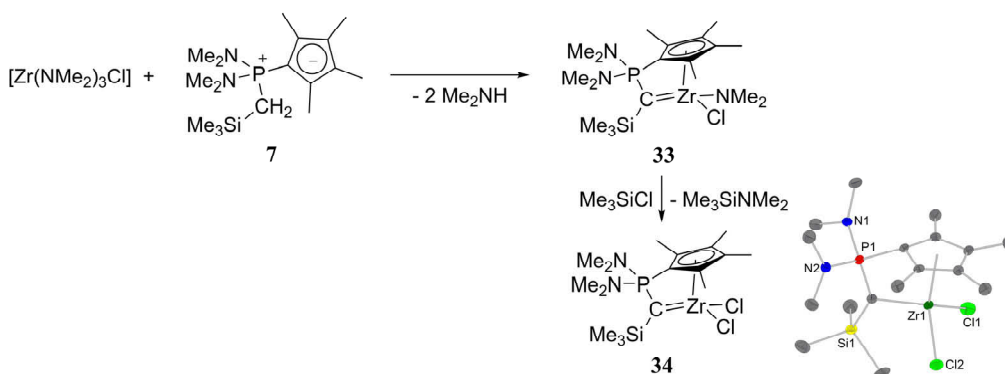


Abbildung 45: Synthese eines CpPC-Zirkoniumdichlorido-Komplexes mit dianionischem Ligandfragment.

In allen Komplexen des Zirkoniums mit dianionischem CpPC²⁻-Ligandfragment wurden *constrained-geometry*-Struktur motive gefunden, in denen der monoanionische Cp-Ring und die ylidische Methin-Einheit chelatisierend an das Metall koordinieren. Die Komplexe zeigten in der Polymerisation von Ethen im Gegensatz zu ihren isoelektronischen CpSiN-Analoga jedoch nur mäßige Aktivität. Als Ursache konnte die hohe Reaktivität des [Zr=CH-PR₃]-Fragments identifiziert werden. Diese Einheit reagierte mit Elektrophilen analog zu bekannten Phosphoniumalkyliden-Verbindungen des Zirkoniums unter Insertion, wobei sich diese als reaktiver als vorhandene [Zr-CH₂SiMe₃]-Funktionen erwiesen. Übereinstimmende Ergebnisse wurden für die analogen Hf-Verbindungen erhalten.

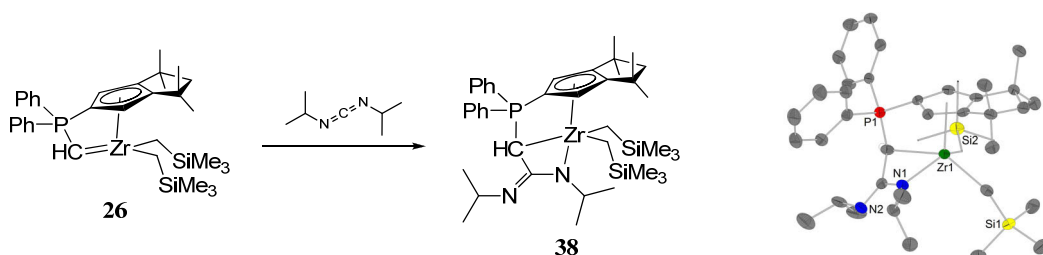


Abbildung 46: Beispiel einer Insertion von Diisopropylcarbodiimid in die [Zr=CHP]-Bindung.

Zirkoniumkomplexe mit trianionischem CpPC³⁻-Ligandfragment

Die Möglichkeit, auch das letzte verbliebene ylidische Proton zu entfernen, konnte durch die Charakterisierung von vier Zr-Komplexen belegt werden. So reagierte ZrCl₄ in einer Ein-Topf-Reaktion mit vier Äquivalenten Benzylkalium und dem Liganden **2** zu der dimeren Spezies **30** mit einem Zr₂C₂-Dimetallacyclobuten-Ring. Dieses Strukturmotiv ist einzigartig in der Chemie von Zr-Phosphorylid-Komplexen.

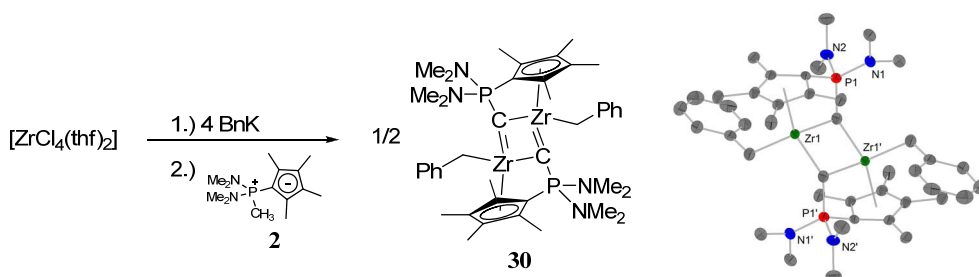
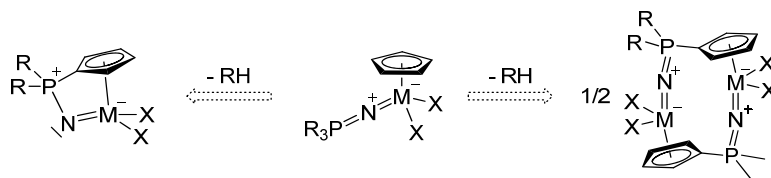


Abbildung 47: Darstellung des CpPC-Zirkoniumkomplexes **30** mit trianionischen Ligandfragment.

1.2 Cyclopentadienylidenphosphonimido-Komplexe

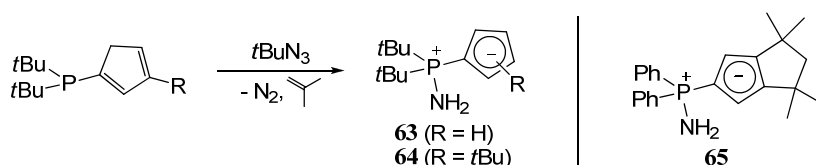
Im zweiten Kapitel wurden die von ELFFERDING begonnenen Untersuchungen der Koordinationschemie von dianionischen Cyclopentadienylidenphosphonimido-Liganden (CpPN) und die Anwendung ihrer Komplexe mit den Metallen der vierten Gruppe in der Ethenpolymerisation fortgesetzt und vertieft. Grundlage für die Entwicklung dieses Ligandsystems war die isolobale Analogie der als 1σ,2π-Elektronendonoren wirkenden Cyclopentadienid- und Phosphonimido-Liganden und die von STEPHAN *et al.* berichtete Anwendung von Phosphonimido-Komplexen (M = Ti, Zr) in der Ethenpolymerisation.



Schema 168: Entwicklung des CpPN-Ligandsystems.

Cyclopentadienylidenaminophosphoran-Liganden

Die Einführung von sterischem Anspruch in Liganden war ein wichtiges Ziel dieser Arbeit. Der etablierten Syntheseroute via Isobuteneliminierung folgend gelang es, die *tert*-butylsubstituierten Aminophosphorane **63** und **64** darzustellen. Darüber hinaus konnte durch gezielte wässrige Desilylierung eine reproduzierbare Synthesevorschrift für das von PETROV *et al.* beschriebene Aminophosphoran **65** ausgearbeitet werden.



Schema 169: Darstellung der sterisch anspruchsvollen Aminophosphorane **63** bis **65**.

CpPN-Zirconiumkomplexe

Die isolierten Aminophosphoniumylide wurden mit reaktiven Metallalkylen und -amiden umgesetzt. Die Reaktion von $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ mit den NH-aciden Liganden lieferte die CpPN-Zirconiumalkyl-Komplexe **66** bzw. **67** (Abbildung 48). Durch Röntgenkristallstrukturbestimmung konnte ein dinukleares Strukturmotiv mit einem *head-to-tail* verbrückenden dianionischen Liganden nachgewiesen werden. Dieses Strukturmotiv erlaubt eine nahezu lineare $\text{P}=\text{N}=\text{Zr}$ -Anordnung, die auf eine sp -Hybridisierung des Stickstoffatoms und damit eine $1\sigma\text{-}2\pi\text{-Zr-N}$ -Bindung schließen lässt. Dieses wird durch eine N-Zr-Bindungslänge belegt, deren Wert sich zwischen dem einer Zr-N-Doppel- und -Dreifachbindung befindet.

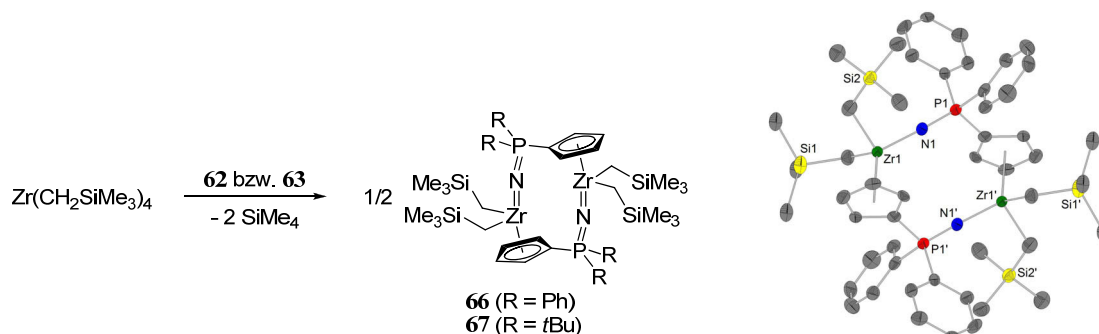


Abbildung 48: Darstellung der CpPN-Zirconiumalkylkomplexe **66** und **67** sowie die Kristallstruktur der Verbindung **66** (rechts).

CpPN-Titankomplexe

Die erstmals von ELFFERDING verfolgte Strategie zur Darstellung des CpPN-Titanchlorido-Komplexes **68** (Abbildung 49) konnte auf das sterisch anspruchsvollere Aminophosphoran **63** angewendet werden und resultierte in der Isolierung der unlöslichen Verbindung **69**. Der analoge

dinukleare Komplex **68** konnte kristallographisch charakterisiert werden. Die Derivatisierung beider Titandichlorido-Komplexe mit $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ verlief selektiv und lieferte die Dialkylkomplexe **70** und **71**.

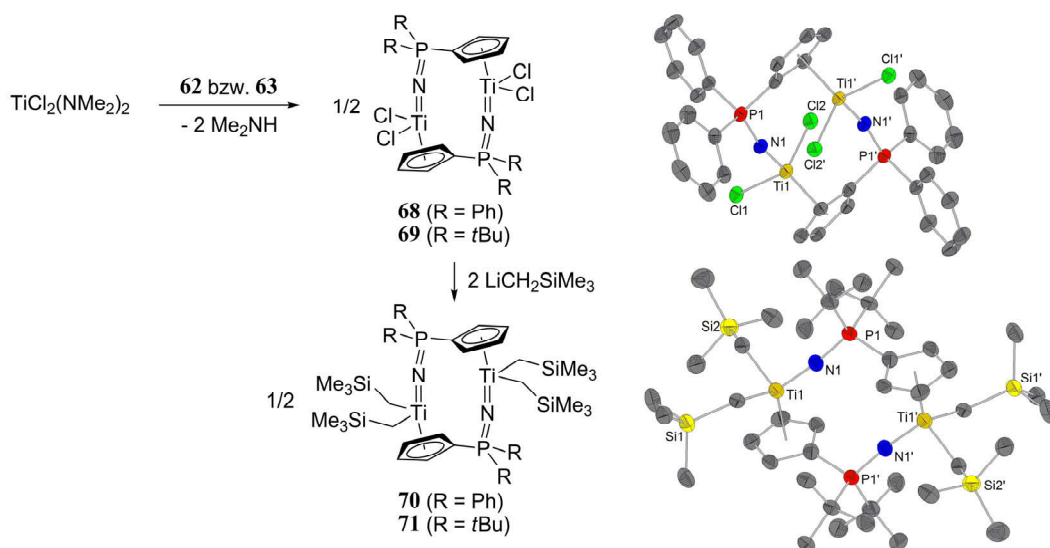
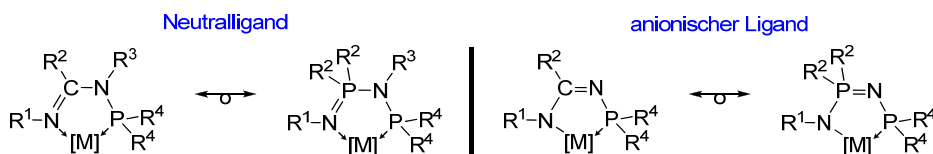


Abbildung 49: Darstellung der CpPN-Titankomplexe **68-71** und Kristallstrukturen der Verbindungen **68** (rechts oben) und **71** (rechts unten).

Die sechs erhaltenen dinuklearen CpPN-Zirkonium- und -Titan-Komplexe wurden in der Polymerisationskatalyse unter literaturbekannten Bedingungen eingesetzt. Sie zeigten jedoch weder in Kombination mit dem Cokatalysator $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ noch durch Aktivierung mit MAO konkurrenzfähige Aktivitäten.

1.3 *N*-Phosphanyliminophosphonamino- und Phosponiumbistriazenido-Komplexe

Das letzte Kapitel beschäftigte sich mit der Entwicklung des *N*-phosphanylsubstituierten Iminophosphonamido-Ligandsystems (NPNP), das in isolobaler Analogie zu den *N*-Phosphanylamidinato-Liganden steht. Letztere fanden in jüngster Vergangenheit in der Chrom-katalysierten selektiven Ethenoligomerisierung Anwendung.



Schema 170: Isolobale Analogie zwischen *N*-Phosphanylamidino- und *N*-Phosphanyliminophosphonamino- sowie *N*-Phosphanylamidinato- und *N*-Phosphanyliminophosphonamido-Liganden.

***N*-Phosphanyliminophosphonamino-Liganden und ihre Komplexe**

Ausgehend von literaturbekannten und einfach zugänglichen Iminophosphonaminen konnten die *N*-Phosphanyliminophosphonamine **74** und **76** synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

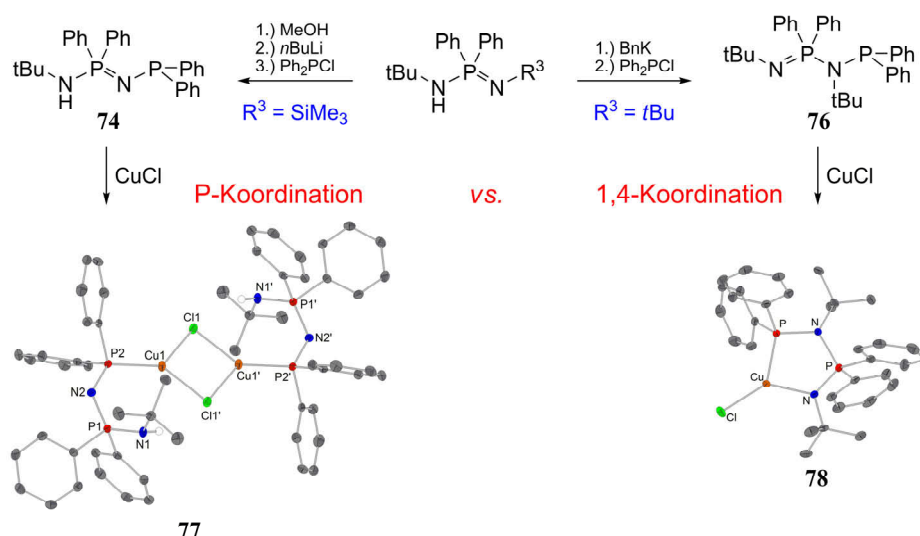
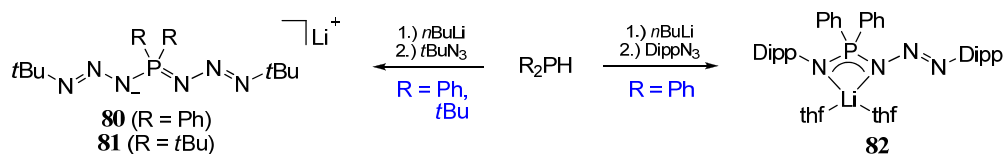


Abbildung 50: Darstellung von *N*-Phosphanyliminophosphonaminen und ihren Kupferkomplexen.

Erste Einblicke in die vielfältige Koordinationschemie dieses neuartigen Ligandsystems konnten durch die Charakterisierung der Kupferkomplexe **77** und **78** gewonnen werden. Das Iminophosphonamin **74** koordiniert an CuCl ausschließlich über das Phosphoratom, während **76** als N,P-Chelatligand wirkt. Eine Komplexierung des dreiwertigen Chrms konnte weder mit den neutralen noch mit dem anionischem NPNP-Liganden erreicht werden.

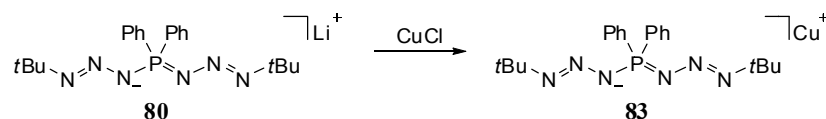
Phosponiumbistriazenido-Liganden und ihre Komplexe

Untersuchungen zur Vereinfachung der Synthese von Ausgangsverbindungen für die NPNP-Liganden über die Reaktion von Lithiumdialkylphosphaniden mit organischen Aziden resultierten in der Isolierung der Lithium-stabilisierten Phosponium(bis)triazenido-Verbindungen **80-82**.



Schema 171: Reaktion von deprotonierten Dialkylphosphanen mit organischen Aziden zu Lithium-stabilisierten Phosponium(bis)triazenido-Verbindungen.

Diese ungewöhnlichen N₃P-Gerüste vereinen strukturelle Charakteristika von Phosphazido-, Amidophosphonimino- und Triazenido-Liganden. Die Ausbildung von trinuklearen clusterartigen Aggregaten verhindert im Falle von **80** und **81** die für die N₂-Eliminierung benötigte *cis*-Konfiguration der P-N₃-R-Fragmente und sorgt für eine ungewöhnlich hohe Stabilität.



*Schema 172: Transmetallierung des Lithium-Phosphoniumbistriazenids **80** auf Kupfer(I).*

Die Transmetallierung auf Kupfer(I) gelang mit **80** und förderte den tetranuklearen Kupfer(I)-Komplex **83** zu Tage, in dem die für Triazenido-Komplexe bekannten drei Koordinationsmodi beobachtet werden. **81** bildete mit einem Überschuss an CuCl einen aus drei Ligandeneinheiten bestehenden tetranuklearen Komplex **84** (Abbildung 51).

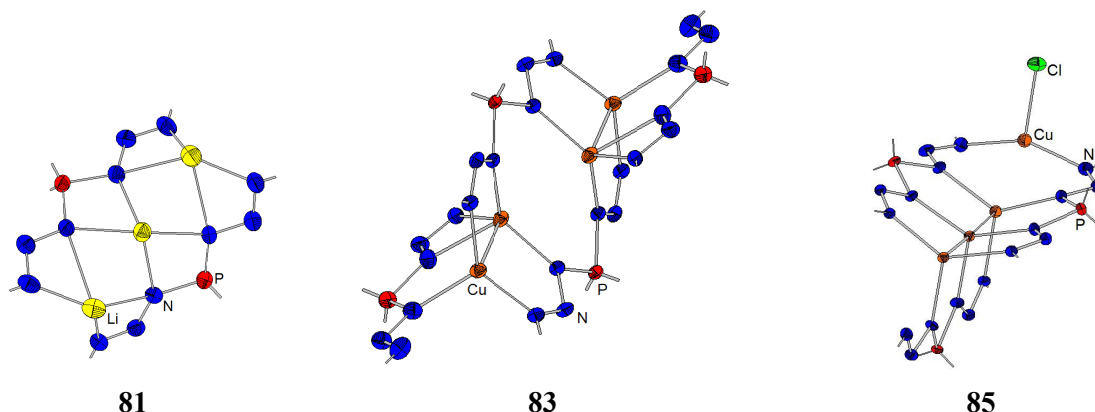


Abbildung 51: Strukturmodelle von Lithium- und Kupfer-Phosphoniumbistriazenido-Komplexen.

Fazit

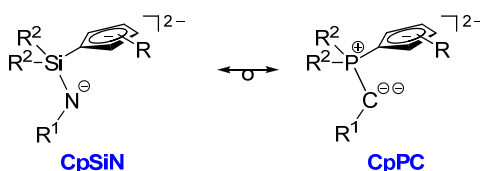
Mit dieser Arbeit wurde einmal mehr unter Beweis gestellt, dass das Nobelpreis-gekrönte Isobalkkonzept ein Leitfaden darstellt, um neue faszinierende Verbindungsklassen vorherzusagen. Eine sichere Vorhersage, dass die mit Hilfe dieses Konzeptes erschlossenen Verbindungsklassen eine vergleichbare Reaktivität und katalytische Aktivität besitzen, vermag dieses Konzept jedoch nicht zu leisten.

2 General Summary

In quest for novel key structures of transition metal ligand complexes as potential catalysts for olefin oligomerization and polymerization reactions, different approaches were practiced to modify chelating ligand motifs which are privileged in homogenous catalysis. By replacement or linkage of functional groups innovative ligand frameworks were to be created and their structure-activity relationship was to be evaluated.

2.1 Cyclopentadienylidenephosphorane Complexes

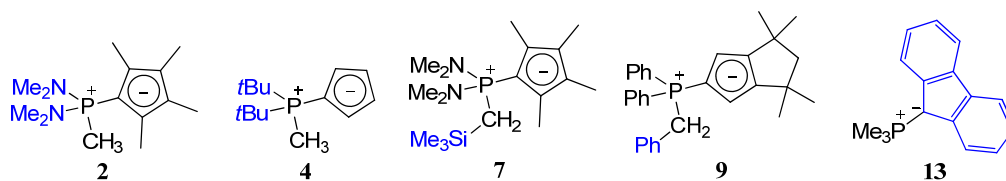
The first chapter focused on the synthesis of cyclopentadienylidenephosphorane complexes (CpPC) with the group four transition metals, vanadium and chromium. The isoelectronic (as well as isolobal) analogy of the dianionic phosphorous ylide ligands (CpPC) with the extensively investigated parent dianionic cyclopentadienylsilylamido (CpSiN) ligand system served as the development concept.



Scheme 1: Isolobal analogy between the dianionic cyclopentadienylsilylamido and cyclopentadienylidenephosphorane ligands.

Cyclopentadienylidenephosphorane ligands

CpPC ligands were barely established for $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Me}_4$, $\text{C}_5\text{H}_3t\text{Bu}$, Cp^{TM} , $\text{R}^1 = \text{H}$ and $\text{R}^2 = \text{Ph}$ and Me in the group of SUNDERMEYER. In this thesis, the foundation was laid to extend the variation of the substituent patterns at the cyclopentadienyl ring ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4$, Flu) as well as at the ylidic function ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, Ph) and the phosphorous atom ($\text{R}^2 = \text{NMe}_2$, $t\text{Bu}$). Selected ligand motifs developed in this thesis are shown below.



Scheme 2: Selected examples of phosphorous ylides investigated in this thesis.

Lithium phosphoniumdi- and triylides

Four new lithium phosphoniumdiylides were prepared as transfer agents to introduce monoanionic CpPC⁻ moieties into the coordination sphere of transition metals. Three of these compounds were characterized by means of X-ray diffraction and revealed the known head-to-tail bridged dimeric structures.

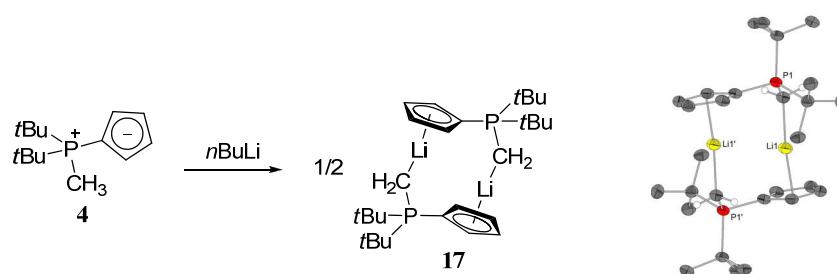


Figure 1: Deprotonation of **4** to form the lithium phosphoniumdiylide **17** and its crystal structure.

P-Ylide **13** might be deprotonated twice at different sites. Therefore, **21** was isolated as a rare example of a lithium phosphoniumtriylide demonstrating a structural motif of two face-sharing hetero cubanes.

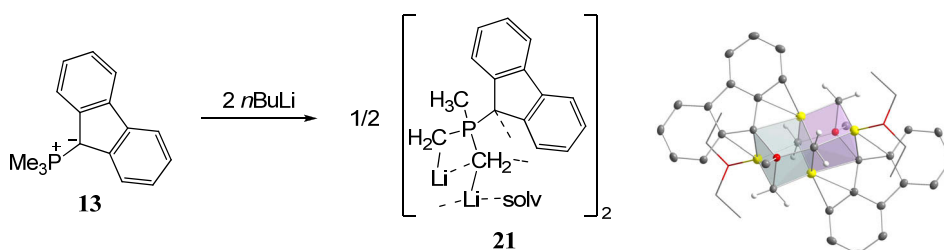


Figure 2: Double deprotonation of **13** to form the lithium phosphoniumtriylide **21** and its crystal structure.

LEWIS adducts of zwitterionic ligands

Adduct formation of LEWIS-acidic metal precursors evidenced a high LEWIS basicity of the zwitterionic cyclopentadienylidenephosphorane ligands. CpPC ligands were able to replace neutral ligands from these complex precursors or led to an expansion of their coordination sphere (**22** in Figure 3). Thus, the CpPC ligands adopt an apical position in square pyramidal complexes of tetravalent zirconium. In contrast, the reaction of CpPC ligands with titanium tetrachloride yielded a cationic three-legged piano-stool motif by extrusion of a chlorido ligand which is gathered by an excess of TiCl_4 (**39**). A three-legged piano-stool motif was also observed in the vanadium(III) (**47**) and chromium(III) trichlorido (**51**) coplexes.

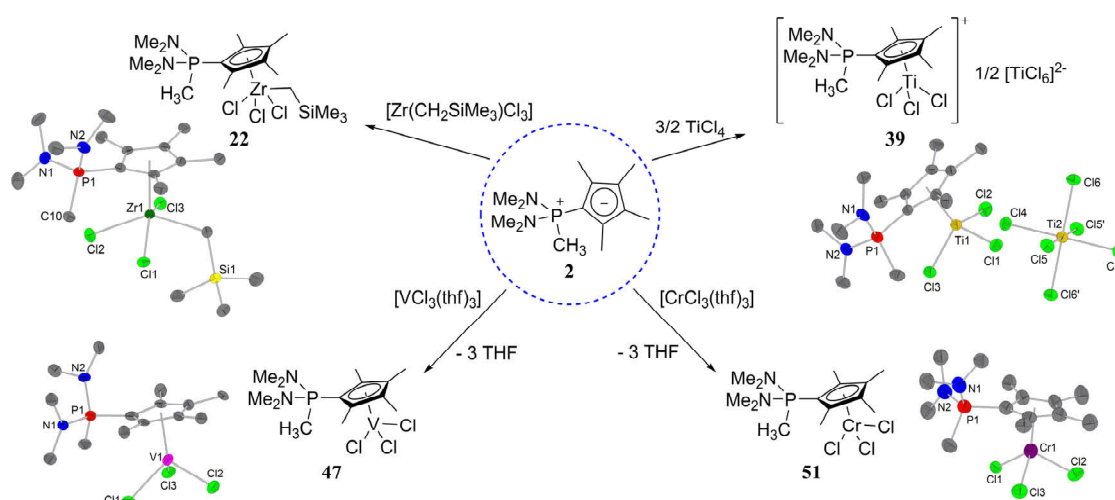
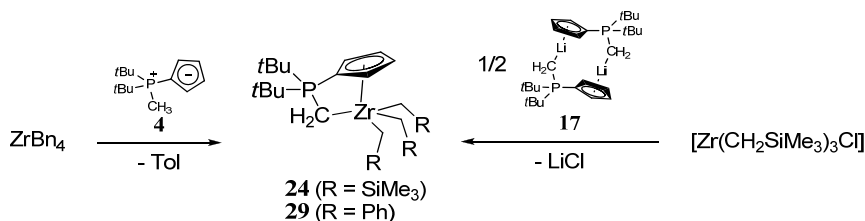


Figure 3: Syntheses of CpPC LEWIS adducts of metals of group 4 - 6.

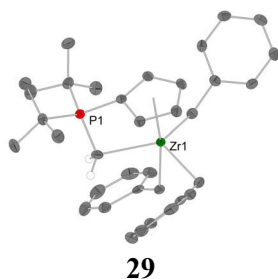
Metal complexes containing a monoanionic CpPC⁻ moiety

Introduction of a monoanionic ligand moiety was accomplished by the reaction of the reactive tetrabenzylzirconium with ligand **4** under loss of one toluene molecule and by reaction of suitable metal halogen precursors with lithium phosphoniumdiylides by a salt elimination route (*Scheme 3*). Two CpPC-Zr-complexes were isolated and characterized.



Scheme 3: Introduction of a monoanionic CpPC⁻ moiety into the coordination sphere of zirconium.

The crystal structure of compound **29** (*Figure 4*) disclosed the first structural characterized constrained geometry complex providing a zwitterionic ylide moiety as the pendant σ -donor ligand.



*Figure 4: Crystal structure of benzyl species **29** providing a constrained geometry motif.*

In dependence of the sterical and electronical nature of the ligand, paramagnetic CpPC⁻-Cr(III)-complexes showing different structural arrangements were formed in the reaction of [CrCl₃(thf)₃] with lithium phosphoniumdiylides. The chromium compound **58** was characterized as a mononuclear complex in the solid state revealing a chelating coordination of the ligand.

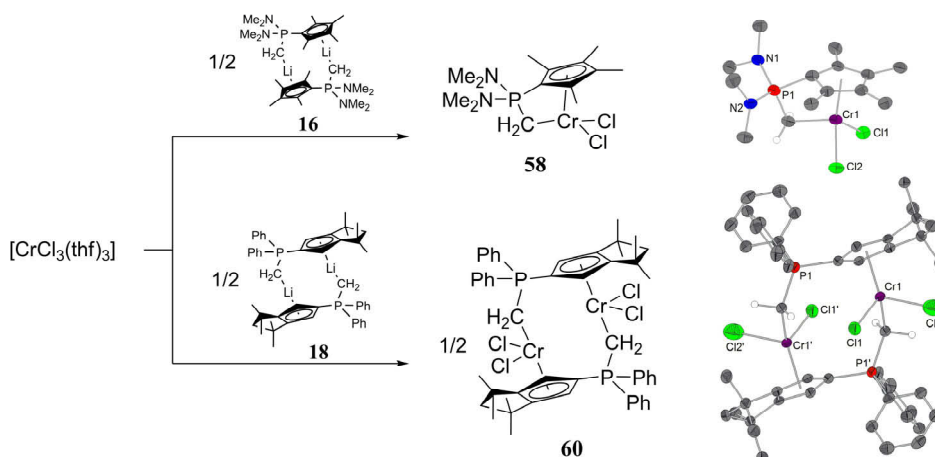


Figure 5: Constrained geometry and head-to-tail bridged motifs of Cr(III) complexes containing a monoanionic CpPC⁻ moiety.

In contrast, the analogous complex **60** possesses a dinuclear solid state structure presenting a head-to-tail bridging ligand. However, investigations by means of mass spectrometry proved the existence of both mono- and dinuclear species in solution.

Zirconium complexes containing a dianionic CpPC²⁻ moiety

Zirconium complexes containing a dianionic CpPC²⁻ moiety are isoelectronic to CpSN²⁻ complexes. Therefore, the investigation of synthetic protocols leading to this class of compounds was of great interest. The synthesis was accomplished by two methods (*Figure 6*). First a combination of salt and alkane elimination reaction of lithium phosphoniumdiylides and *in situ* generated [Zr(CH₂SiMe₃)₃Cl] was effective for a range of ligands. The reaction proceeds *via* an intermediate trialkyl species which forms the desired product (**25** - **28**) by loss of tetramethylsilane. The alkane elimination reaction of Zr(CH₂SiMe₃)₄ and the ylides were suitable to achieve the identical products in one step for phosphorous ylides **2** and **6**. The latter reaction was successfully assigned to synthesize homologous CpPC-hafnium compounds (**41**, **42**).

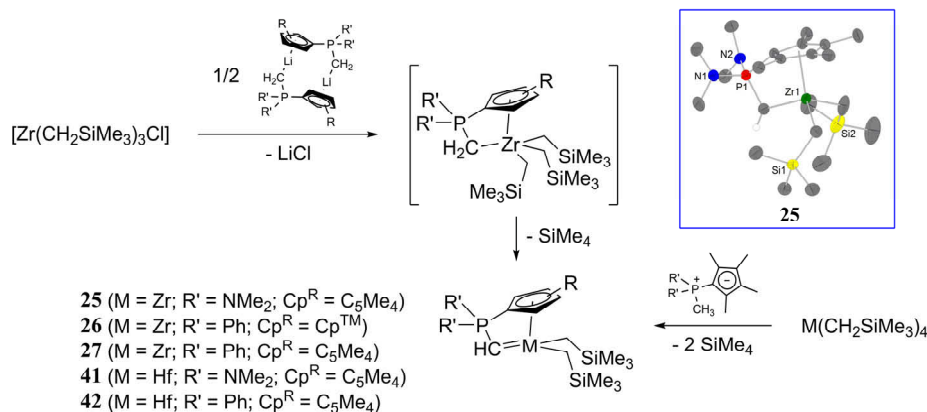


Figure 6: Synthesis of CpPC zirconium and hafnium complexes containing dianionic ligand moieties and one exemplary crystal structure.

The CH-acidity of the ligand and the basicity of the metalation agent, could be controlled by an appropriate selection of substitution patterns. In this respect, the introduction of the silylated ligand **7** was accomplished by an amine elimination reaction of [Zr(NMe₂)₃Cl] and the ylide yielding the mixed amido chlorido species **33** which could be transformed to the chlorido complex **34** (*Figure 7*).

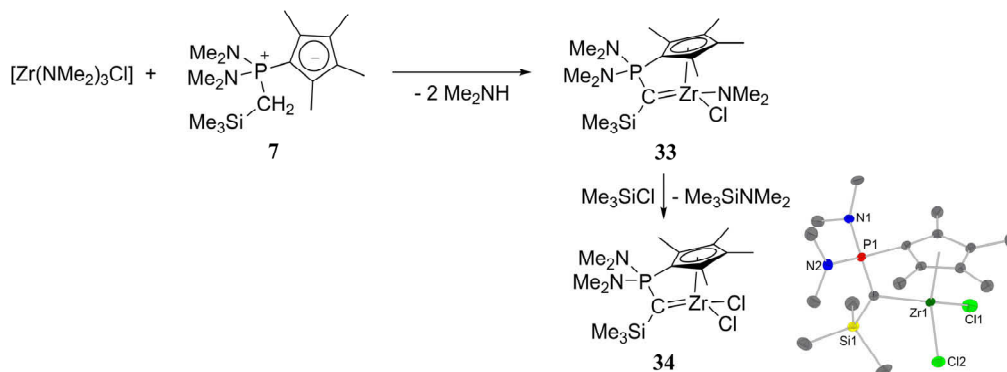


Figure 7: Synthesis of CpPC zirconium chlorido complexes containing a dianionic ligand moiety.

All zirconium complexes containing a dianionic CpPC²⁻ ligand moiety revealed a constrained geometry motif. In contrast to the isoelectronic CpSiN compounds, none of the isolated complexes showed a significant catalytic activity in ethylene polymerization reactions. This inactivity presumably originates from the high reactivity of the [Zr=CH-PR₃] moiety which tends to be more reactive than attendant alkyl groups. This was proven by the reaction of the alkyl compounds **25** - **27** with electrophiles which insert in an analogous manner as known from phosphonium alkylidene zirconium compounds into the [Zr=CH-PR₃] moiety (*cf.* Figure 8). Similar reactions were found for the analogous hafnium compounds **41** and **42**.

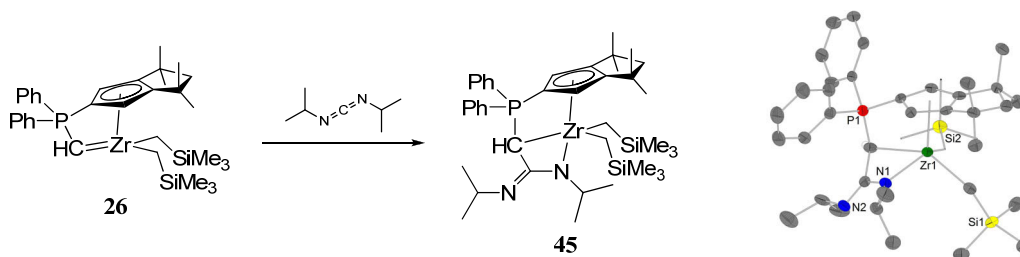


Figure 8: Example of an insertion of diisopropylcarbodiimide into the [Zr=CHP] moiety.

Zirconium complexes containing a trianionic CpPC³⁻ moiety

The scope of a third deprotonation of the CpPC ligand backbone was realized in a one pot reaction of [ZrCl₄(thf)₂], KBN and ligand **2** to the dinuclear compound **30**. Four complexes showing a Zr₂C₂-dimetallacyclobutene ring as the central motif were structurally characterized. This structural motif is unique in the chemistry of metalated phosphorous ylides.

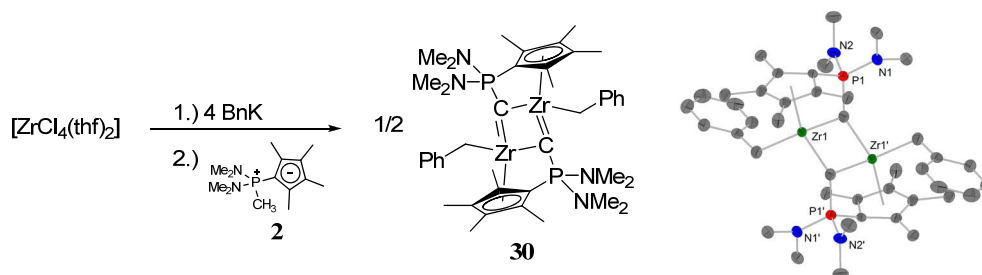
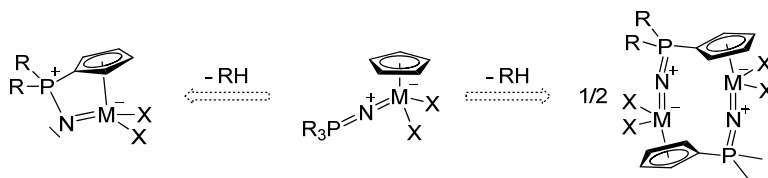


Figure 9: Synthesis of the CpPC zirconium benzyl species **30** containing a trianionic ligand moiety.

2.2 Cyclopentadienyldenephosponimido Complexes

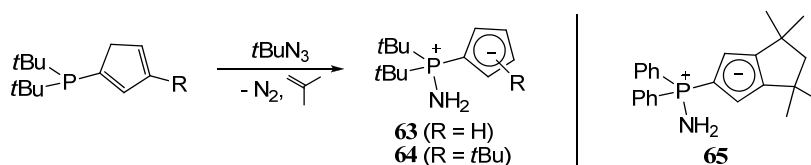
The second part of this Thesis dealt with a deeper investigation of the coordination chemistry of dianionic cyclopentadienyldenephosponimido ligands (CpPN) and the application of the group four metal complexes in the ethylene polymerization reaction following work by ELFFERDING. The basic concept for the development of this ligand system was the isolobal analogy between the 1σ,2π donor ligands cyclopentadienide and phosphonimide as well as the application of phosphonimido complexes to ethylene polymerization reactions (M = Ti, Zr) depicted by STEPHAN *et al.*



Scheme 4: Development of the CpPN ligand system.

Cyclopentadienyliidene aminophosphoranes

A specific aim of this thesis was the establishment of cyclopentadienyliidene aminophosphorane ligands providing high sterical demand. The ligands **63** and **64** were synthesized following known synthetic procedures. In addition, a reliable procedure for the synthesis of compound **65** which was first described by PETROV *et al.* was elaborated by selective aqueous desilylation.



Scheme 5: Synthesis of the sterically demanding aminophosphoranes 63 - 65.

CpPN zirconium complexes

The isolated aminophosphonium ylides were metalated by reactive metal alkyl and amide precursors. The reaction of $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ and NH-acidic ligands yielded the CpPN zirconiumalkyl complexes **66** and **67** (Figure 10). Characterization by means of X-ray diffraction analysis revealed a dinuclear motif including a head-to-tail bridging ligand. This structure facilitates a close to linear $\text{P}=\text{N}=\text{Zr}$ alignment suggesting a sp -hybridization of the nitrogen atom and therefore a $1\sigma-2\pi\text{-Zr-N}$ bond. This is supported by N-Zr bond lengths lying between Zr-N double and triple bonds.

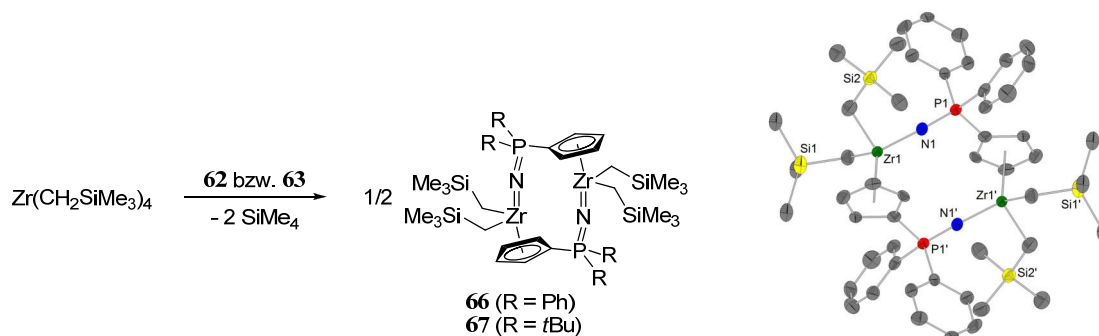


Figure 10: Synthesis of the CpPN zirconium alkyl complexes 66 and 67 as well as the crystal structure of 66 (right).

CpPN titanium complexes

The route to prepare CpPN titanium complex **68** (Figure 11) described by ELFFERDING was applied to the sterically demanding aminophosphorane **63** and yielded the insoluble compound **69**. A characterization of **68** by means of X-ray diffraction analysis was performed. Derivatization of **68** and **69** with $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ proceeded selectively and gave the dialkyl complexes **70** and **71**.

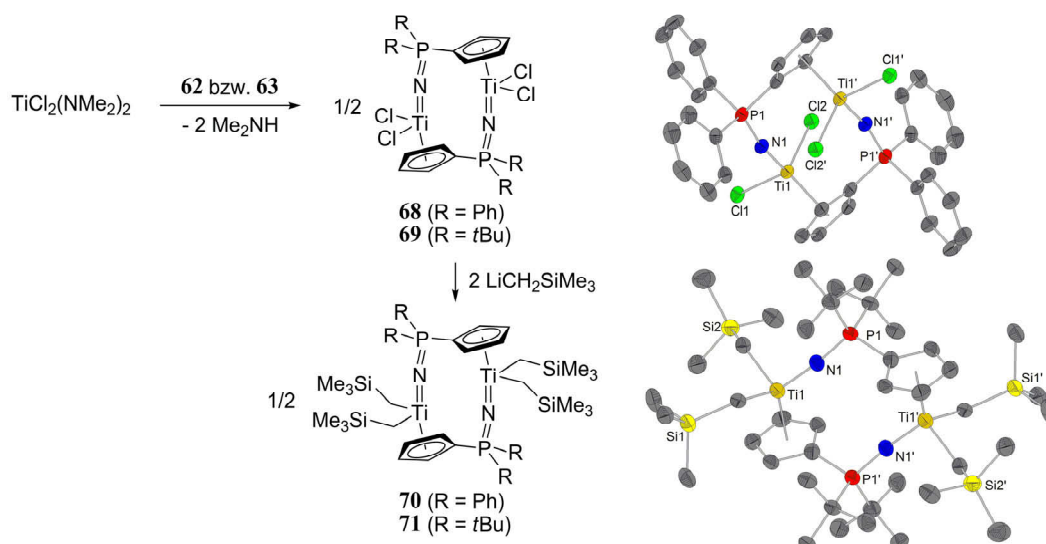
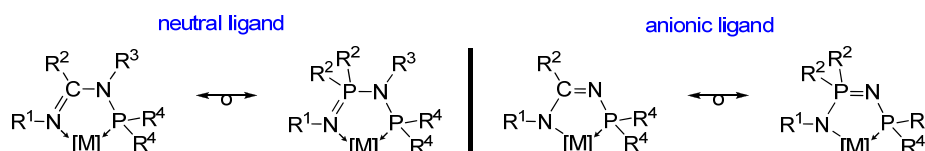


Figure 11: Synthesis of the CpPN titanium complexes **68-71** and crystal structures of **68** (top right) and **71** (down right).

The catalytic potential of the isolated CpPN zirconium and titanium complexes was investigated in ethylene polymerization reactions. No competitive activity was found under literature known conditions in combination with the cocatalysts [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] or MAO.

2.3 *N*-Phosphanylimidophosphonamido and Phosponiumbistriazenido Complexes

The last chapter focussed on the development of a *N*-phosphanyl-substituted iminophosponamido ligand system (NPNP) which is isolobal to the *N*-phosphanylamidinato ligands. The latter were recently applied to the chromium catalyzed selective ethylene oligomerization.



Scheme 6: Isolobal relation between *N*-phosphanylamidino and *N*-phosphanyliminophosponamino as well as *N*-phosphanylamidinato and *N*-phosphanyliminophosponamido ligands.

***N*-Phosphanyliminophosphonamino ligands and their metal complexes**

The *N*-phosphanyliminophosphonamines **74** and **76** were prepared starting from literature-known, easily accessible iminophosphonamines. They were structurally characterized.

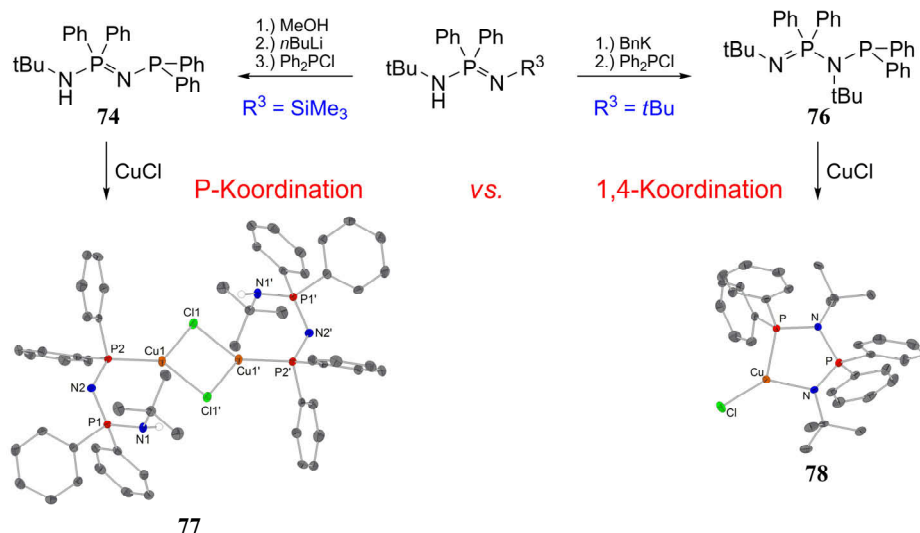
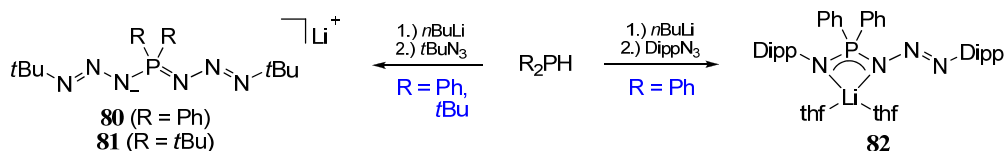


Figure 12: Synthesis of *N*-phosphanyliminophosphonamines and their copper complexes.

First insights into the manifold coordination chemistry of this novel ligand system were provided by the synthesis and characterization of the NPNP copper(I) complexes **77** and **78**. Iminophosphonamine **74** binds exclusively with the phosphorous atom to the CuCl whereas ligand **76** acts as a N,P-chelate ligand. A complexation of trivalent chromium precursors by a neutral or anionic NPNP ligand moiety was unsuccessful.

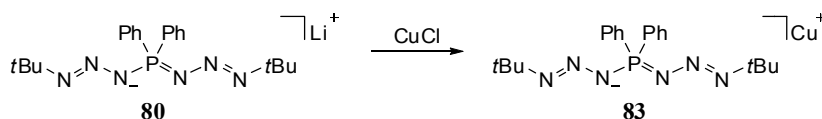
Phosponiumbistriazenido ligands and their metal complexes

The search for a simplified syntheses of building blocks for NPNP ligands by the reaction of lithium dialkyl phosphanides with organic azides led to the isolation of the lithium-stabilized phosphonium(bis)triazenido compounds **80-82** (Scheme 7).



Scheme 7: Reaction of deprotonated dialkyl phosphanes and organic azides to lithium-stabilized phosphonium(bis)triazenides.

These extraordinary N,P-scaffolds contain structural features of phosphazido, amidophosphonimino and triazenido ligands. The reason for the stability of **80** and **81** is the formation of trinuclear cluster-like aggregates. This precludes the required *cis*-configuration of the P-N₃-R fragments and therefore renders the elimination of N₂ impossible.



*Scheme 8: Transmetalation of lithium phosphoniumbistriazenide **80** to copper(I).*

The transmetalation reaction of lithium phosphoniumbistriazenide **80** and CuCl yielded the tetranuclear copper(I) complex **83** (Scheme 8). Three modes of coordination known from triazenido complexes are observed. The tetranuclear copper complex **84** resulted from the reaction of lithium phosphoniumbistriazenide **81** and an excess of CuCl and included three ligand moieties (Figure 13).

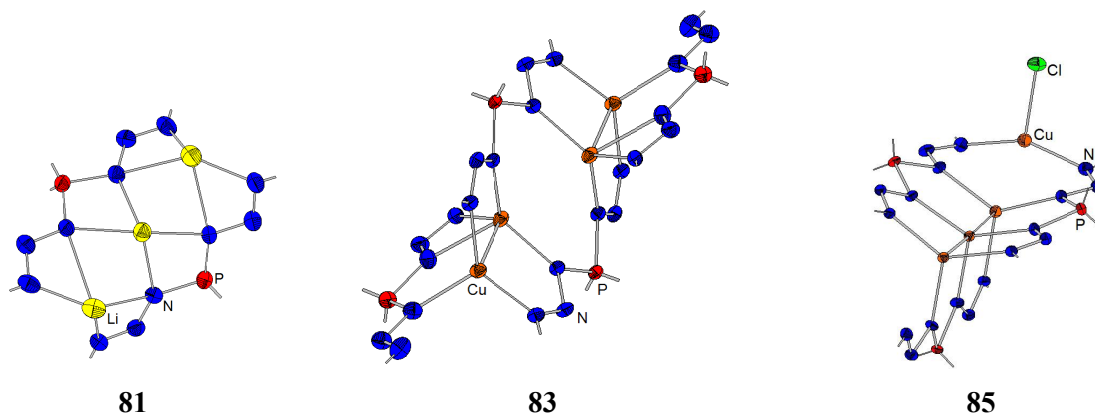


Figure 13: Structural motifs of lithium and copper phosphoniumbistriazenido complexes.

Conclusion

Once more this thesis demonstrated the feasibility of the Nobel prize distinguished isolobal principle to be a guideline for exploring novel challenging classes of compounds. Nevertheless, it is not qualified to give a reliable prediction, if these innovative compounds provide a comparable reactivity or catalytic activity.

Kristallographischer Anhang

1 Erläuterungen.....	266
2 Kristallstrukturen selbst dargestellter Verbindungen	267
2.1 $H_3C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$	267
2.2 $[Li\{H_3C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}I]_2$	267
2.3 $H_3C-PtBu_2-C_5H_4$	268
2.4 $Me_3SiCH_2-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$	268
2.5 $Me_3SiCH_2-PPh_2-Cp^{TM}$	269
2.6 $PhCH_2-PPh_2-Cp^{TM}$	269
2.7 $FluPhCH_2-PPh_2-C_5Me_4$	270
2.8 $Me_3P-FluH-Br \times CHCl_3$	270
2.9 $Me_3P-Flu \times Tol$	271
2.10 $[Li\{CH_2-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}]_2$	271
2.11 $[Li\{CH_2-PtBu_2-C_5Me_4\}]_2$	272
2.12 $[Li\{CH_2-PMe_2-Flu\}OEt_2]_2$	272
2.13 $[Li_2\{(CH_2)_2-PMe-Flu\}OEt_2]_2$	273
2.14 $[Zr\{C_5Me_4-P(NMe_2)_2-CH_3\}(CH_2SiMe_3)Cl_3] \times Tol$	273
2.15 $[Zr\{C_5Me_4-P(NMe_2)_2-CH_2SiMe_3\}Cl_4]$	274
2.16 $[Zr\{CH-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}(CH_2SiMe_3)_2]$	274
2.17 $[Zr\{CH-PPh_2-Cp^{TM}\}(CH_2SiMe_3)_2]$	275
2.18 $[Zr\{CH-PPh_2-C_5Me_4\}(CH_2SiMe_3)_2]$	275
2.19 $[Zr\{C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}CH_2SiMe_3]_2$	276
2.20 $[Zr\{CH_2-PtBu_2-C_5H_4\}Bn]_2$	276
2.21 $[Zr\{C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}Bn]_2$	277
2.22 $[Zr\{C-PPh_2-Cp^{TM}\}Bn]_2$	277
2.23 $[Zr\{C-PPh_2-C_5Me_4\}Bn]_2 \times 3 Tol$	278
2.24 $[Zr\{CSiMe_3-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}Cl_2]$	278
2.25 $[Zr\{CH(C(NiPrNiPr))-PPh_2-Cp^{TM}\}(CH_2SiMe_3)_2]_2 \times 2 Tol$	279
2.26 $[Ti\{C_5Me_4-P(NMe_2)_2-CH_3\}Cl_3]_2/[TiCl_6]$	279
2.27 $[Ti\{C_5Me_4-PPh_2-CH_3\}Cl_3]_2/[(TiCl_3)_2O] \times CH_2Cl_2$	280
2.28 $[V\{C_5Me_4-P(NMe_2)_2-CH_3\}Cl_3]$	280
2.29 $[V\{C_5H_4-PtBu_2-CH_3\}Cl_3]$	281
2.30 $[V\{C_5H_4-PPh_3\}Cl_3] \times CH_2Cl_2$	281
2.31 $[V\{C_5H_4-PMe_3\}Cl_3] \times CH_2Cl_2$	282
2.32 $[Cr\{C_5Me_4-P(NMe_2)_2-CH_3\}Cl_3]$	282

2.33	$[\text{Cr}\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]$	283
2.34	$[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_3\}\text{Cl}_3] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$	283
2.35	$[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P(NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$	284
2.36	$[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_3\}(\text{Ph})\text{Cl}_2]$	284
2.37	$[\text{Cr}\{\text{CH}_2\text{-P(NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_2]$	285
2.38	$[\text{Cr}\{\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Cl}_2]_2$	285
2.39	$[\text{Cr}\{\text{CH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}\text{Cl}_2]_2$	286
2.40	$\text{H}_2\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$	286
2.41	$[\text{Zr}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$	287
2.42	$[\text{Zr}\{\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$	287
2.43	$[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Cl}_2]_2 \times \text{THF}$	288
2.44	$[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$	288
2.45	$[\text{Ti}\{\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$	289
2.46	$[\text{tBuNH-PPh}_2\text{-N-PPh}_2\text{-PPh}_2]^+ \text{Cl}^-$	289
2.47	$\text{tBuNH-PPh}_2\text{-N-PPh}_2 \times \text{MeCN}$	290
2.48	$\text{tBuN-PPh}_2\text{-NtBu-PPh}_2$	290
2.49	$[\text{Cu}\{\text{PPh}_2\text{-N-PPh}_2\text{-NHtBu}\}\text{Cl}]_2$	291
2.50	$[\text{Cu}\{\text{PPh}_2\text{-NtBu-PPh}_2\text{-NtBu}\}\text{Cl}]$	291
2.51	$[\text{Li}\{\text{NtBu-PPh}_2\text{-N-PPh}_2\}(\text{thf})_2] \times \text{THF}$	292
2.52	$[\text{Li}\{\text{(tBuN)}_3\text{-PPh}_2\}]_3 \times \text{THF}$	292
2.53	$[\text{Li}\{\text{(tBuN)}_3\text{-PtBu}_2\}]_3 \times \text{Tol}$	293
2.54	$[\text{Li}\{\text{DippN}_3\text{-PPh}_2\text{-NDipp}\}(\text{thf})_2]$	293
2.55	$[\text{Cu}\{\text{(tBuN)}_3\text{-PPh}_2\}]_4 \times \text{Et}_2\text{O}$	294
2.56	$[\text{Cu}\{\text{(tBuN)}_3\text{-PPh}_2\}]_4 \times 3 \text{ MeCN}$	294
2.57	$[(\text{Cu}\{\text{(tBuN)}_3\text{-PPh}_2\})_3\text{CuCl}] \times 2 \text{ Et}_2\text{O}$	295
3	Kristallstrukturen nicht selbst dargestellter Verbindungen	296
3.1	Hbdfm	296
3.2	$[(\text{Al}\{\text{bdfm}\}\text{Me}_2)\text{AlMe}_3]$	296
3.3	$[\text{Al}\{\text{bdfm}\}\text{Me}_2]$	297
3.4	$[\text{In}\{\text{bdfm}\}\text{Me}_2]_\infty$	297
3.5	$[\text{Ru}\{\text{bdfm}\}\{\text{NMe-C(NMe}_2\text{)-N-N(Me}_2\text{)CO}\}(\text{CO})_2]$	298
3.6	$\text{H}_2(\text{Anthralin}) \times \text{CHCl}_3$	298
3.7	$1,8\text{-Diacetoxyanthra-9,10-chinon}$	299
3.8	$\text{H}_2(\text{Anthraphenol})$	299
3.9	$\text{H}_2(\text{Anthrainamin})$	300
3.10	$\text{bt}(\text{SiMe}_3)_2$	300

3.11 $[\text{NH}_4]_2[\text{bt}]$	301
3.12 $[\text{Li}(\text{OH}_2)]_2[\text{bt}]$	301
3.13 $[\text{K}(\text{OH}_2)]_2[\text{bt}]$	302
3.14 $\text{Cs}[\text{Hbt}]$	302
3.15 $[\text{Ba}\{\text{bt}\}(\text{H}_2\text{O})_4] \times \text{H}_2\text{O}$	303
3.16 $[\text{Ag}_2\{\text{bt}\}\text{NH}_3]$	303
3.17 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][\text{HSO}_4] \times 4 \text{CHCl}_3$	304
3.18 $[(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)_2\{\text{bt}\}]$	304
3.19 $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{PMe}_3)(p\text{-Cymol})]$	305
3.20 $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{thf}]_2$	305
3.21 $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{thf}]_2 \times \text{B}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{F}$	306

1 Erläuterungen

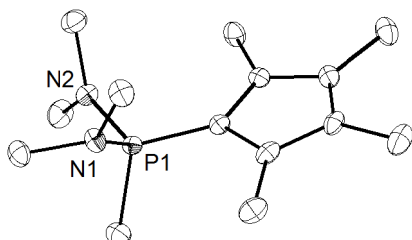
Folgende Tabellen enthalten experimentelle und strukturelle Daten der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten und diskutierten Kristallstrukturen (Abschnitt 2) bzw. von Festkörperstrukturen, die von anderen Mitgliedern des Arbeitskreises hergestellt und in deren Auftrag gelöst und verfeinert wurden (Abschnitt 3). Letztere sind Bestandteil von zum Teil schon eingereichten Master- und Promotionsarbeiten. Es werden Angaben zu den Kristalleigenschaften, Messparametern sowie der Strukturlösung und -verfeinerung zusammengefasst. Allgemeine Erläuterungen zur Messung, Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen werden im Experimentallteil in Kapitel II gegeben. Zu jeder Kristallstruktur ist eine Darstellung der asymmetrischen Einheit im *Ortep*-Model abgebildet. In Einzelfällen sind zur Verdeutlichung mehrere symmetrieäquivalente Gruppen dargestellt. Zur besseren Übersicht sind Kohlenstoff-gebundene Protonen nicht dargestellt, sofern sie nicht zur Verdeutlichung der Gesamtstruktur beitragen. Die Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide erfolgt für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Im Falle von nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen wurde die absolute Konfiguration der Verbindung durch die Auswertung des *Flack*-Parameters bestimmt. Zur Lösung und Verfeinerung benötigte Dateien (z. B. *.ins, *.res, *.cif, *.hkl), der *checkCIF*-Bericht als *.pdf-Datei und erstellte Tabellen und Abbildungen sind dem elektronischen Anhang zu entnehmen. Bereits publizierte Verbindungen sind als solche mit Literaturangaben kenntlich gemacht. Depositionsnummern der beim *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC) hinterlegten Verbindungen sind im Kommentar angegeben.

Verwendete Abkürzungen:

Cp TM	1,2,3,4-Tetrahydro-1,1,3,3-tetramethyl-pentalen-5-yl
Flu	1-Fluorenyl-
Hbdmf	<i>Bisdimethylformamidin</i>
bdmf	<i>Bisdimethylformamidinat</i>
bdmg	<i>Bisdimethylguanidin</i>
bt	5,5'- <i>Bistetrazolat</i>

2 Kristallstrukturen selbst dargestellter Verbindungen

2.1 $H_3C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$

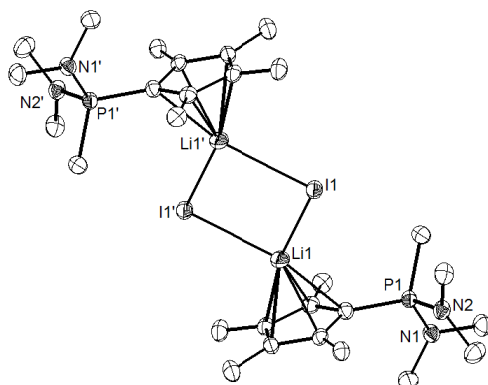


Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs665
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos
Kristallgröße	0.17 x 0.17 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pbcn$
Zellkonstanten	$a = 19.2924(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.5436(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 10.5774(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2967.8(2) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	39248 Reflexe von 3.2 bis 18.2°
Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ N ₂ P
Molekulargewicht	254.35 g/mol
berechnete Dichte	1.138 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.169 mm ⁻¹
F(000)	1120
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	37016
unabhängige Reflexe	2992 [R(int) = 0.1194]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
beobachtete Reflexe	2181 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	2992
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1 und 0.9088
max./min. Restelektronendichte	0.338 und -0.389 e/Å ³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter	2992 / 0 / 163
Gütefaktor (Goof)	1.067
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1057
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0479

2.2 $[Li\{H_3C-P(NMe_2)_2-C_5Me_4\}I]_2$

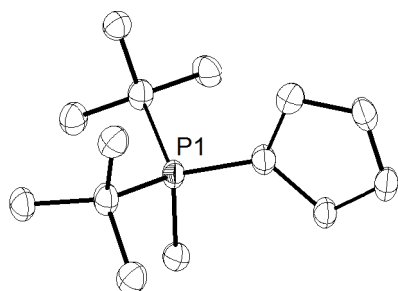


Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs26
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.28 x 0.06 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten	$a = 10.4812(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.7295(5) \text{ \AA}$ $\beta = 93.197(3)^\circ$ $c = 14.1462(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1736.42(12) Å ³
Kommentar	Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte eines inversionssymmetrischen Dimers.

Bestimmung der Zelle	8738 Reflexe von 2.3 bis 27.2°
Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ ILiN ₂ P
Molekulargewicht	388.19 g/mol
berechnete Dichte	1.485 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.926 mm ⁻¹
F(000)	784
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	13060
unabhängige Reflexe	3668 [R(int) = 0.0480]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	2387 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	3668
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.1299 und 0.6674
max./min. Restelektronendichte	0.677 und -0.299 e/Å ³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter	3668 / 0 / 181
Gütefaktor (Goof)	0.790
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0458
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0216

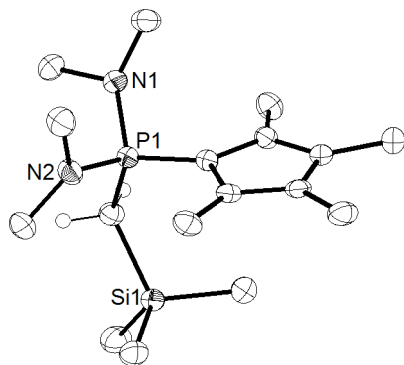
2.3 $H_3C-PtBu_2-C_5H_4$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs48
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.16 x 0.12 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 7.9337(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.1122(8) \text{ \AA}$ $\beta = 104.430(6)^\circ$
	$c = 15.702(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1340.61(17) Å ³
Kommentar	Die Verbindung wurde bereits publiziert. ^[1]

Bestimmung der Zelle	4655 Reflexe von 2.3 bis 27.1°
Summenformel	C ₁₄ H ₂₅ P
Molekulargewicht	224.31 g/mol
berechnete Dichte	1.111 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.175 mm ⁻¹
F(000)	496
Diffraktometertyp	IPDS2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	8170
unabhängige Reflexe	2828 [R(int) = 0.1060]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7 %
beobachtete Reflexe	1749 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	2828
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.3946 und 0.8451
max./min. Restelektronendichte	0.693 und -0.404 e/Å ³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2008 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	2828 / 0 / 143
Gütefaktor (GooF)	0.870
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1385
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0563

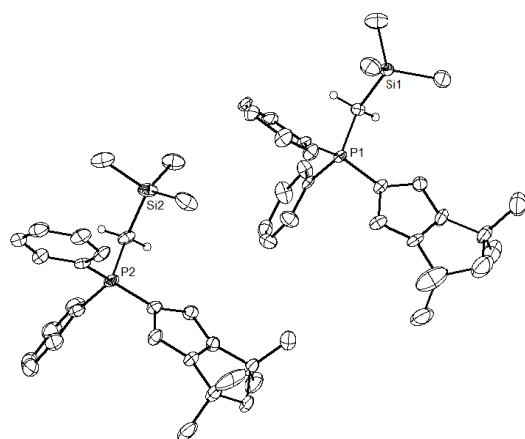
2.4 $Me_3SiCH_2-P(NMe_2)_2-C_5Me_4$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs49
Habitus, Farbe	blockförmig, colourless
Kristallgröße	0.16 x 0.16 x 0.08 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 13.3506(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.2073(3) \text{ \AA}$ $\beta = 104.952(3)^\circ$
	$c = 14.5230(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1912.09(14) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	12342 Reflexe von 1.8 bis 27.1°
Summenformel	C ₁₇ H ₃₅ N ₂ PSi
Molekulargewicht	326.53 g/mol
berechnete Dichte	1.134 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.204 mm ⁻¹
F(000)	720
Diffraktometertyp	IPDS2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	14224
unabhängige Reflexe	4044 [R(int) = 0.0430]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
beobachtete Reflexe	3205 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4044
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0197 und 0.9468
max./min. Restelektronendichte	0.335 und -0.213 e/Å ³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4044 / 0 / 201
Gütefaktor (GooF)	0.999
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0975
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0380

2.5 $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$



Kristallzüchter D. Keiper
Bezeichnung dkv10
Habitus, Farbe blockförmig, gelb
Kristallgröße 0.15 x 0.15 x 0.1 mm³
Kristallsystem triklin
Raumgruppe $P\bar{1}$
Zellkonstanten $a = 12.8321(9) \text{ \AA}$
 $b = 15.308(1) \text{ \AA}$
 $c = 15.772(1) \text{ \AA}$

$Z = 4$
 $\alpha = 118.121(2)^\circ$
 $\beta = 101.744(2)^\circ$
 $\gamma = 98.397(2)^\circ$

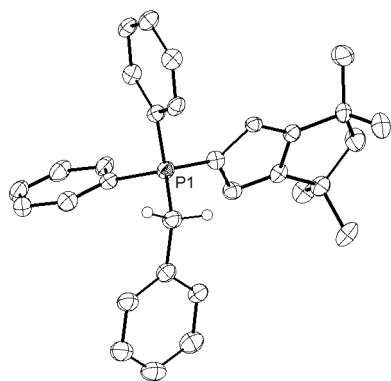
Volumen 2567.9(3) Å³

Kommentar Die asymmetrischer Einheit enthält zwei unterscheidbare Moleküle. Die anisotropen Schwingungselipsoide der Atome C7, C9-12 und C34-36 wurden mit den Befehlen EADP und ISOR angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle 57313 Reflexe von 2.3 bis 27.2°
Summenformel $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{PSi}$
Molekulargewicht 432.64 g/mol
berechnete Dichte 1.119 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.166 mm⁻¹
F(000) 936
Diffraktometertyp D8 Quest
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 57056
unabhängige Reflexe 11194 [R(int) = 0.1558]
Vollständigkeit bis 25.00° 99.8 %
beobachtete Reflexe 7029 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 11194
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 1.0197 und 0.9468
max./min. Restelektronendichte 0.335 und -0.213 e/Å³
Strukturlösung Direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 11194 / 30 / 543
Gütefaktor (GooF) 1.114
R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.2466$
R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.1045$

2.6 $\text{PhCH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}$



Kristallzüchter M. Kapitain
Bezeichnung mk04
Habitus, Farbe prismatisch, farblos
Kristallgröße 0.05 x 0.05 x 0.04 mm³
Kristallsystem orthorhombisch
Raumgruppe $P2_12_1$
Zellkonstanten $a = 9.4718(4) \text{ \AA}$
 $b = 15.333(1) \text{ \AA}$
 $c = 16.8726(9) \text{ \AA}$

$Z = 4$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

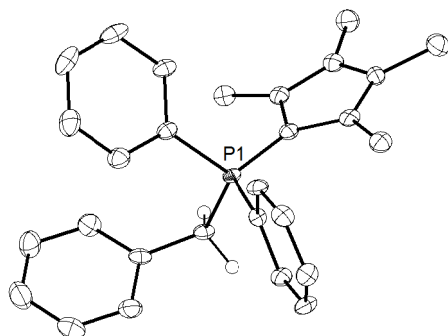
Volumen 2450.4(2) Å³

Kommentar Die Protonen der Benzylgruppe wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und ihre Positionen isotrop verfeinert. Flack-Parameter = 0.11(11)

Bestimmung der Zelle 9194 Reflexe von 1.8 bis 25.9°
Summenformel $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{P}$
Molekulargewicht 436.54 g/mol
berechnete Dichte 1.183 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.128 mm⁻¹
F(000) 936
Diffraktometertyp IPDS2T
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 18666
unabhängige Reflexe 5180 [R(int) = 0.1024]
Vollständigkeit bis 25.00° 100.0 %
beobachtete Reflexe 3301 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 5180
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 1.0144 und 0.9557
max./min. Restelektronendichte 0.207 und -0.284 e/Å³
Strukturlösung Direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
Behandlung der Protonen mixed
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 5180 / 0 / 301
Gütefaktor (GooF) 0.813
R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0771$
R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0494$

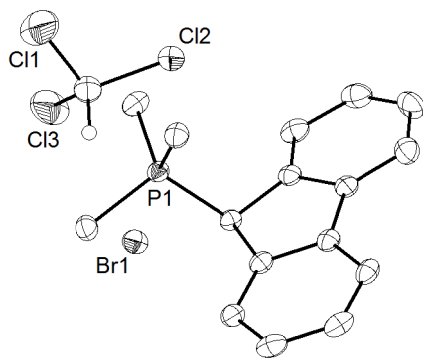
2.7 FluPhCH₂-PPh₂-C₅Me₄



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs58
Habitus, Farbe	plättchenförmig, leicht gelblich
Kristallgröße	0.18 x 0.14 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>n</i> <i>Z</i> = 4
Zellkonstanten	<i>a</i> = 9.875(4) Å α = 90°
	<i>b</i> = 9.719(4) Å β = 95.293(13)°
	<i>c</i> = 22.892(9) Å γ = 90°
Volumen	2187.7(15) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	14119 Reflexe von 2.3 bis 27.1°
Summenformel	C ₂₈ H ₂₉ P
Molekulargewicht	396.48 g/mol
berechnete Dichte	1.204 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.137 mm ⁻¹
F(000)	848
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	14060
unabhängige Reflexe	4764 [R(int) = 0.0965]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.8 %
beobachtete Reflexe	3102 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4764
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6264
max./min. Restelektronendichte	0.337 und -0.342 e/Å ³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F</i> ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4764 / 0 / 266
Gütefaktor (GooF)	1.044
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1272
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0703

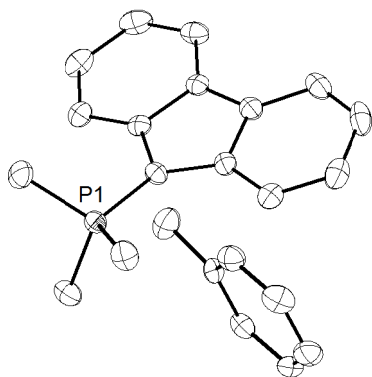
2.8 Me₃P-FluH-Br x CHCl₃



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs13
Habitus, Farbe	nadelförmig, gelb
Kristallgröße	0.27 x 0.09 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> <i>b n a</i> <i>Z</i> = 8
Zellkonstanten	<i>a</i> = 12.8898(4) Å α = 90°
	<i>b</i> = 13.7001(4) Å β = 90°
	<i>c</i> = 21.7692(7) Å γ = 90°
Volumen	3844.3(2) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Chloroform-Molekül pro asymmetrischer Einheit.

Bestimmung der Zelle	15511 Reflexe von 4.7 bis 27.3°
Summenformel	C ₁₇ H ₁₉ BrCl ₃ P
Molekulargewicht	440.55 g/mol
berechnete Dichte	1.522 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.633 mm ⁻¹
F(000)	1776
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	27095
unabhängige Reflexe	4045 [R(int) = 0.0491]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3 %
beobachtete Reflexe	3450 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4045
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.763 und 0.6691
max./min. Restelektronendichte	0.592 und -0.677 e/Å ³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Full-matrix least-squares on F</i> ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4045 / 0 / 202
Gütefaktor (GooF)	1.095
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0680
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0329

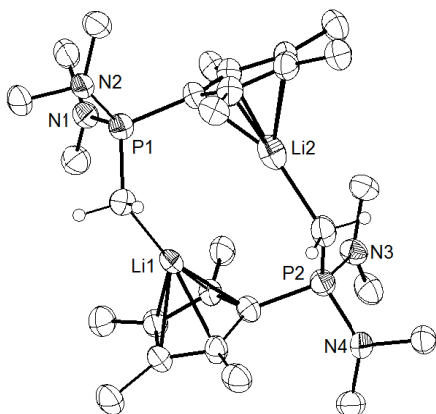
2.9 $\text{Me}_3\text{P-Flu x Tol}$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs14
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos
Kristallgröße	0.44 x 0.06 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 14.5317(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.7241(6) \text{ \AA}$ $\beta = 95.232(5)^\circ$ $c = 8.1768(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1860.60(17) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Toluol-Molekül pro asymmetrischer Einheit.

Bestimmung der Zelle	7275 Reflexe von 4.6 bis 27.1°
Summenformel	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{P}$
Molekulargewicht	332.40 g/mol
berechnete Dichte	1.187 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.148 mm ⁻¹
F(000)	712
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	14448
unabhängige Reflexe	3918 [R(int) = 0.0787]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.4 %
beobachtete Reflexe	2433 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	3918
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9941 und 0.9376
max./min. Restelektronendichte	0.231 und -0.287 e/Å ³
Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	3918 / 0 / 221
Gütefaktor (GooF)	0.806
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0659
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0406

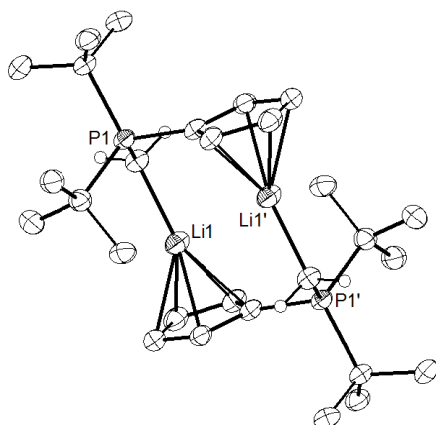
2.10 $[\text{Li}\{\text{CH}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_3\}]_2$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs15a
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.09 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.503(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.357(2) \text{ \AA}$ $\beta = 93.062(8)^\circ$ $c = 14.520(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3100.1(5) Å ³
Kommentar	Die Verbindung wurde bereits publiziert. ^[1]

Bestimmung der Zelle	4429 Reflexe von 1.4 bis 22.2°
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Li}_2\text{N}_4\text{P}_2$
Molekulargewicht	520.56 g/mol
berechnete Dichte	1.115 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.162 mm ⁻¹
F(000)	1136
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	15960
unabhängige Reflexe	5462 [R(int) = 0.1128]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	2161 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	5462
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0365 und 0.9171
max./min. Restelektronendichte	0.340 und -0.387 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	5462 / 0 / 341
Gütefaktor (GooF)	0.757
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1306
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0573

2.11 [Li{CH₂-PtBu₂-C₅Me₄}]₂



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs41
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.21 x 0.20 x 0.19 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten $a = 8.0778(8) \text{ \AA}$
 $b = 9.0873(9) \text{ \AA}$
 $c = 10.509(1) \text{ \AA}$

$Z = 1$

$\alpha = 88.227(8)^\circ$

$\beta = 76.622(8)^\circ$

$\gamma = 70.553(8)^\circ$

Volumen 706.75(12) Å³

Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte des inversionssymmetrischen dinuklearen Strukturmotivs. Die Protonen der Methylengruppe wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und ihre Positionen isotrop verfeinert. Die Verbindung wurde bereits publiziert.^[1]

Bestimmung der Zelle 6441 Reflexe von 2.0 bis 27.1°
 Summenformel C₂₈H₄₈Li₂P₂
 Molekulargewicht 460.48 g/mol
 berechnete Dichte 1.082 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.166 mm⁻¹
 F(000) 252
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 7201
 unabhängige Reflexe 2999 [R(int) = 0.0527]
 Vollständigkeit bis 25.00° 100.0 %
 beobachtete Reflexe 2144 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 2999
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 1.2352 und 0.8375
 max./min. Restelektronendichte 0.329 und -0.301 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen mixed
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

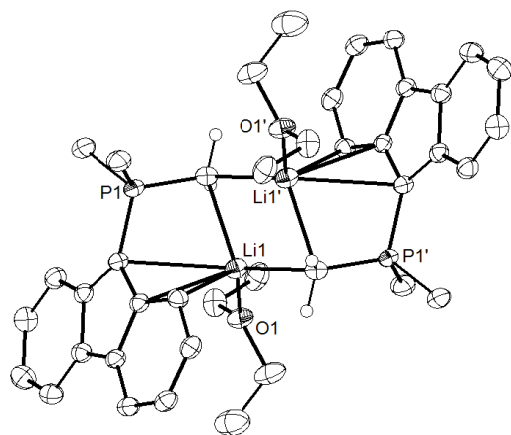
Daten / restraints / Parameter 2999 / 0 / 159

Gütefaktor (GooF) 0.847

R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.0729

R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0328

2.12 [Li{CH₂-PMe₂-Flu}OEt₂]₂



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs20
 Habitus, Farbe plättchenförmig, gelb
 Kristallgröße 0.25 x 0.21 x 0.10 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten $a = 8.9171(6) \text{ \AA}$
 $b = 9.6350(7) \text{ \AA}$
 $c = 10.9153(8) \text{ \AA}$

$Z = 1$

$\alpha = 95.220(6)^\circ$

$\beta = 103.669(6)^\circ$

$\gamma = 90.252(6)^\circ$

Volumen 907.14(11) Å³

Kommentar Die Verbindung kristallisiert als Zwilling mit einem Verhältnis der beiden Domänen von 74:26. Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte des inversionssymmetrischen dinuklearen Strukturmotivs. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen am Phosphoratom wurden mit dem DELU-Befehl angepasst.^[2] Die Protonen der Methylengruppe wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und ihre Positionen isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle 5341 Reflexe von 2.1 bis 27.2°
 Summenformel C₄₀H₅₂Li₂O₂P₂
 Molekulargewicht 640.64 g/mol
 berechnete Dichte 1.173 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.152 mm⁻¹
 F(000) 344
 Diffraktometertyp IPDS 2T
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 11997
 unabhängige Reflexe HKLF5-Verfeinerung
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.8 %
 beobachtete Reflexe 8549 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 11997
 Absorptionskorrektur Zwilling
 max./min. Transmission -
 max./min. Restelektronendichte 0.753 und -0.420 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen mixed
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

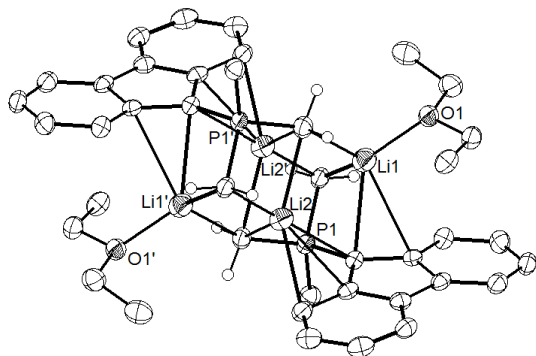
Daten / restraints / Parameter 11997 / 2 / 221

Gütefaktor (GooF) 0.985

R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.1389

R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0536

2.13 $[\text{Li}_2\{(\text{CH}_2)_2\text{-PMe-Flu}\}\text{OEt}_2]_2$



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs18
 Habitus, Farbe prismatisch, gelb
 Kristallgröße 0.21 x 0.12 x 0.06 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P 2_1/c$
 Zellkonstanten $a = 8.2904(4) \text{ \AA}$
 $b = 23.483(2) \text{ \AA}$
 $c = 9.8369(5) \text{ \AA}$

$Z = 2$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 110.339(4)^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

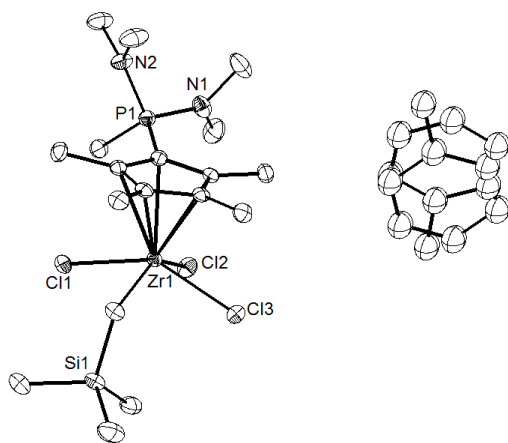
Volumen 1795.69(17) Å³

Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält eine Hälfte des inversionssymmetrischen dinuklearen Strukturmotivs. Die Protonen der Methylengruppen wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und ihre Positionen isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle 4494 Reflexe von 2.4 bis 25.8°
 Summenformel $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Li}_4\text{O}_2\text{P}_2$
 Molekulargewicht 652.50 g/mol
 berechnete Dichte 1.207 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.154 mm⁻¹
 F(000) 696
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 14701
 unabhängige Reflexe 3806 [R(int) = 0.1009]
 Vollständigkeit bis 25.00° 100.0 %
 beobachtete Reflexe 1800 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 3806
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.9908 und 0.9683
 max./min. Restelektronendichte 0.186 und -0.249 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen mixed
 verwendete Programme SIR2004
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 3806 / 0 / 236
 Gütefaktor (GooF) 0.652
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0599$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0372$

2.14 $[\text{Zr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Cl}_3] \times \text{Tol}$



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs-43
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.27 x 0.12 x 0.09 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P 2_1/n$
 Zellkonstanten $a = 9.5679(2) \text{ \AA}$
 $b = 13.1603(3) \text{ \AA}$
 $c = 24.9054(5) \text{ \AA}$

$Z = 4$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 90.771(2)^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

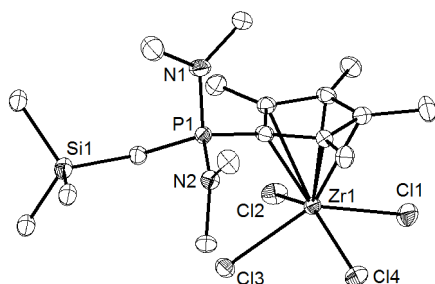
Volumen 3135.72(12) Å³

Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält ein fehlgeordnetes Toluol-Molekül (81:19), dessen Kohlenstoffatome mit dem EADP-Befehl angepasst wurden.^[2] Die Länge einer Ph-CH₃-Bindung wurde mit dem DFIX-Befehl angepasst.^[2] Die Verbindung wurde bereits publiziert.^[1]

Bestimmung der Zelle 28172 Reflexe von 1.6 bis 27.3°
 Summenformel $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{PSiZr}$
 Molekulargewicht 631.27 g/mol
 berechnete Dichte 1.337 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.712 mm⁻¹
 F(000) 1320
 Diffraktometertyp IPDS 2T
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 47277
 unabhängige Reflexe 6658 [R(int) = 0.0502]
 Vollständigkeit bis 25.00° 100.0 %
 beobachtete Reflexe 5410 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 6658
 Absorptionskorrektur Gaussian
 max./min. Transmission 0.9406 und 0.8389
 max./min. Restelektronendichte 0.758 und -0.898 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 6658 / 1 / 274
 Gütefaktor (GooF) 0.978
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0662$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0278$

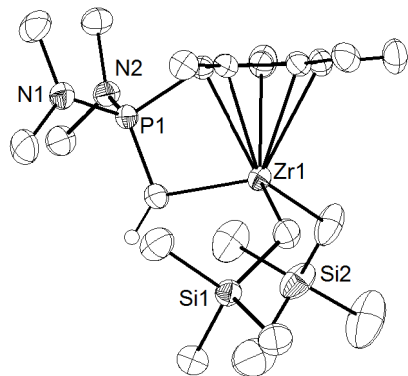
2.15 [Zr{C₅Me₄-P(NMe₂)₂-CH₂SiMe₃}Cl₄]



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs50
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.19 x 0.17 x 0.14 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> <i>c</i>
Zellkonstanten	<i>a</i> = 9.2795(3) Å <i>Z</i> = 2 <i>b</i> = 9.2564(4) Å <i>α</i> = 90° <i>c</i> = 14.9251(5) Å <i>β</i> = 105.671(3)° <i>γ</i> = 90°
Volumen	1234.33(8) Å ³
Kommentar	Die Me ₃ Si-Gruppe wurde mit dem EADP-Befehl angepasst. ^[2] Flack-Parameter = -0.01(4).

Bestimmung der Zelle	17080 Reflexe von 2.2 bis 27.1°
Summenformel	C ₁₇ H ₃₅ Cl ₄ N ₂ PSiZr
Molekulargewicht	559.55 g/mol
berechnete Dichte	1.506 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.998 mm ⁻¹
F(000)	576
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	12900
unabhängige Reflexe	5198 [R(int) = 0.0270]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	4770 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	5198
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.8853 und 0.8187
max./min. Restelektronendichte	0.747 und -1.395 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	5198 / 2 / 228
Gütefaktor (<i>Goof</i>)	1.042
R-Wert (alle Daten)	<i>w</i> R ₂ = 0.0684
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0300

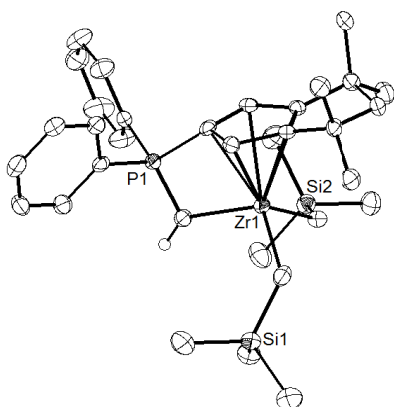
2.16 [Zr{CH-P(NMe₂)₂-C₅Me₄} (CH₂SiMe₃)₂]



Kristallzüchter	F. Liu
Bezeichnung	liuf08
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.28 x 0.26 x 0.26 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
Zellkonstanten	<i>a</i> = 13.4331(4) Å <i>Z</i> = 4 <i>b</i> = 15.1972(3) Å <i>α</i> = 90° <i>c</i> = 13.9683(4) Å <i>β</i> = 92.553(2)° <i>γ</i> = 90°
Volumen	2848.74(13) Å ³
Kommentar	Das Proton der Methingruppe wurde in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und seine Positionen isotrop verfeinert. Die Verbindung wurde bereits publiziert. ^[1]

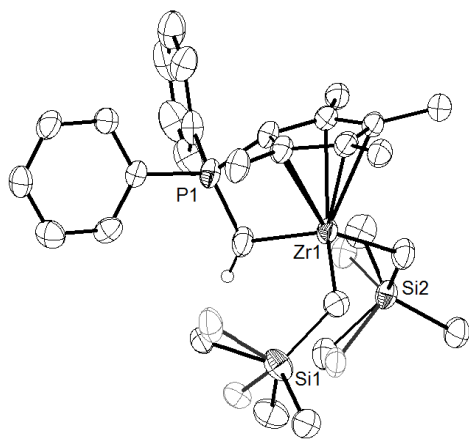
Bestimmung der Zelle	33538 Reflexe von 1.5 bis 27.2°
Summenformel	C ₂₂ H ₄₇ N ₂ PSi ₂ Zr
Molekulargewicht	517.99 g/mol
berechnete Dichte	1.208 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.537 mm ⁻¹
F(000)	1104
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	43532
unabhängige Reflexe	6035 [R(int) = 0.0560]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	4833 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	6035
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0869 und 0.7123
max./min. Restelektronendichte	0.971 und -0.540 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Behandlung der Protonen	<i>mixed</i>
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	6035 / 0 / 271
Gütefaktor (<i>Goof</i>)	0.931
R-Wert (alle Daten)	<i>w</i> R ₂ = 0.0761
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0293

2.17 [Zr{CH-PPh₂-CpTM}(CH₂SiMe₃)₂]



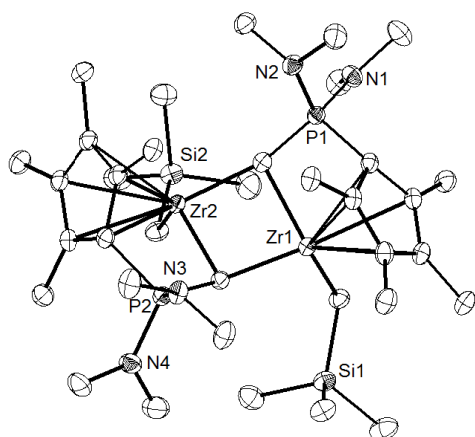
Kristallzüchter	F. Liu	Bestimmung der Zelle	8675 Reflexe von 2.2 bis 27.1°
Bezeichnung	liuf09	Summenformel	C ₃₃ H ₄₉ PSi ₂ Zr
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb	Molekulargewicht	624.09 g/mol
Kristallgröße	0.33 x 0.27 x 0.16 mm ³	berechnete Dichte	1.207 Mg/m ³
Kristallsystem	monoklin	Absorptionskoeffizient	0.455 mm ⁻¹
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	F(000)	1320
Zellkonstanten	<i>a</i> = 10.1659(4) Å <i>Z</i> = 4 <i>b</i> = 18.0921(7) Å <i>α</i> = 90° <i>c</i> = 18.9573(8) Å <i>β</i> = 99.895(3)° <i>γ</i> = 90°	Diffraktometertyp	IPDS 2
Volumen	3434.8(2) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
Kommentar	Das Proton der Methingruppe wurde in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und seine Positionen isotrop verfeinert. Eine Me ₃ Si-Gruppe wurde mit den Befehlen SIMU und DELU angepasst. ^[1] Die Verbindung wurde bereits publiziert. ^[1]	Temperatur	100(2) K
		Anzahl Reflexe	19468
		unabhängige Reflexe	7191 [R(int) = 0.0701]
		Vollständigkeit bis 25.00°	99.0 %
		beobachtete Reflexe	4016 [I > 2(I)]
		verwendete Reflexe	7191
		Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
		max./min. Transmission	1.0223 und 0.8266
		max./min. Restelektronendichte	0.737 und -0.383 e/Å ³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Verfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
		Behandlung der Protonen	mixed
		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	7191 / 6 / 348
		Gütefaktor (<i>GooF</i>)	0.663
		R-Wert (alle Daten)	<i>w</i> R ₂ = 0.0592
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0327

2.18 [Zr{CH-PPh₂-C₅Me₄}(CH₂SiMe₃)₂]



Kristallzüchter	F. Schröder	Bestimmung der Zelle	19647 Reflexe von 1.3 bis 26.8°
Bezeichnung	fgs21	Summenformel	C ₃₀ H ₄₅ PSi ₂ Zr
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos	Molekulargewicht	584.03 g/mol
Kristallgröße	0.20 x 0.18 x 0.10 mm ³	berechnete Dichte	1.253 Mg/m ³
Kristallsystem	triklin	Absorptionskoeffizient	0.501 mm ⁻¹
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄	F(000)	616
Zellkonstanten	<i>a</i> = 10.110(2) Å <i>Z</i> = 2 <i>b</i> = 11.751(3) Å <i>α</i> = 102.821(5)° <i>c</i> = 13.802(5) Å <i>β</i> = 101.341(7)° <i>γ</i> = 96.23(3)°	Diffraktometertyp	IPDS 2T
Volumen	1547.6(8) Å ³	Wellenlänge	0.71069 Å
Kommentar	Je zwei Methylgruppen der zwei Me ₃ Si-Gruppen sind fehlgeordnet (65:35, 61:39, 50:50 und 60:40) und wurden mit den Befehlen DFIX und ISOR angepasst. ^[2] Die Verbindung wurde bereits publiziert. ^[1]	Temperatur	100(2) K
		Anzahl Reflexe	14887
		unabhängige Reflexe	6546 [R(int) = 0.0429]
		Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
		beobachtete Reflexe	5274 [I > 2(I)]
		verwendete Reflexe	6546
		Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
		max./min. Transmission	1.0883 und 0.8626
		max./min. Restelektronendichte	0.752 und -1.361 e/Å ³
		Strukturlösung	direkte Methoden
		Verfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
		Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
		verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
		Daten / <i>restraints</i> / Parameter	6546 / 92 / 361
		Gütefaktor (<i>GooF</i>)	0.943
		R-Wert (alle Daten)	<i>w</i> R ₂ = 0.1173
		R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0452

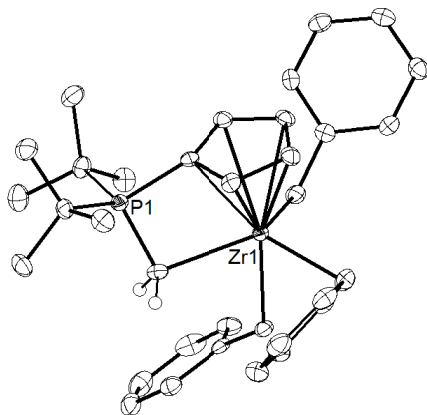
2.19 $[\text{Zr}\{\text{C-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{CH}_2\text{SiMe}_3]_2$



Kristallzüchter	F. Liu
Bezeichnung	liuf06
Habitus, Farbe	prismatisch, gelb
Kristallgröße	0.19 x 0.18 x 0.07 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 10.5152(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 76.581(3)^\circ$ $b = 10.9271(4) \text{ \AA}$ $\beta = 89.655(3)^\circ$ $c = 19.1932(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 79.802(3)^\circ$
Volumen	2109.80(14) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	18293 Reflexe von 4.6 bis 27.3°
Summenformel	C ₃₆ H ₇₀ N ₄ P ₂ Si ₂ Zr ₂
Molekulargewicht	859.52 g/mol
berechnete Dichte	1.353 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.656 mm ⁻¹
F(000)	904
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	19506
unabhängige Reflexe	8845 [R(int) = 0.0405]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.1 %
beobachtete Reflexe	7001 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	8845
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9555 und 0.8856
max./min. Restelektronendichte	1.069 und -0.489 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	8845 / 0 / 437
Gütefaktor (GooF)	0.977
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0884
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0317

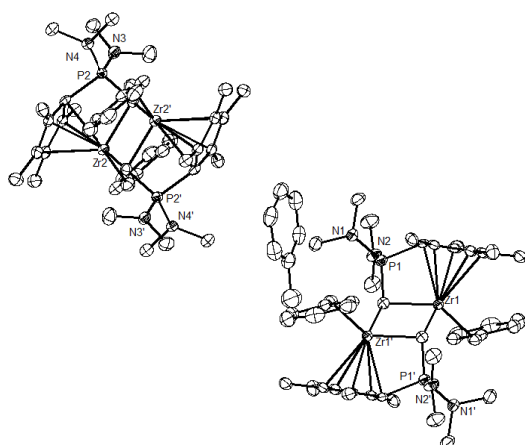
2.20 $[\text{Zr}\{\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Bn}_3]_2$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs52
Habitus, Farbe	nadelförmig, farblos
Kristallgröße	0.17 x 0.05 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 10.8359(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 107.772(4)^\circ$ $b = 11.6565(7) \text{ \AA}$ $\beta = 108.223(4)^\circ$ $c = 13.5940(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 98.351(4)^\circ$
Volumen	1497.10(16) Å ³
Kommentar	Die Verbindung wurde bereits publiziert. ^[1]

Bestimmung der Zelle	9096 Reflexe von 2.8 bis 27.1°
Summenformel	C ₃₅ H ₄₅ PZr ₂
Molekulargewicht	587.90 g/mol
berechnete Dichte	1.304 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.442 mm ⁻¹
F(000)	620
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	11766
unabhängige Reflexe	6207 [R(int) = 0.0500]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.3 %
beobachtete Reflexe	4546 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	6207
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9791 und 0.9541
max./min. Restelektronendichte	0.421 und -0.407 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	6207 / 0 / 340
Gütefaktor (GooF)	0.881
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0603
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0383

2.21 [Zr{C-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}Bn]₂



Kristallzüchter F. Schröder
Bezeichnung fgs35
Habitus, Farbe nadelförmig, gelb
Kristallgröße 0.44 x 0.10 x 0.08 mm³
Kristallsystem triklin
Raumgruppe $P\bar{1}$
Zellkonstanten $a = 11.1900(6)$ Å $\alpha = 69.347(4)^\circ$
 $b = 13.6027(7)$ Å $\beta = 80.211(4)^\circ$
 $c = 17.0261(8)$ Å $\gamma = 79.586(4)^\circ$

Volumen 2369.2(2) Å³

Kommentar Asymmetrische Einheit enthält zwei inversionsymmetrische dinukleare Komplexeinheiten und ein Toluol-Molekül. Die Verbindung wurde bereits publiziert.^[1]

Bestimmung der Zelle
Summenformel C₄₉H₇₀N₄P₂Zr₂
Molekulargewicht 959.47 g/mol
berechnete Dichte 1.345 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.544 mm⁻¹
F(000) 1004
Diffraktometertyp IPDS 2
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 19740
unabhängige Reflexe 9873 [R(int) = 0.0639]
Vollständigkeit bis 25.00° 98.7 %
beobachtete Reflexe 5877 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 9873
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 1.0094 und 0.8296
max./min. Restelektronendichte 0.818 und -0.767 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F²*
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

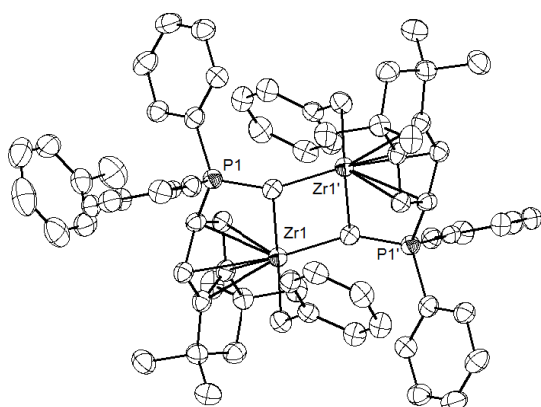
Daten / restraints / Parameter 9873 / 0 / 531

Gütefaktor (*GooF*) 0.746

R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0782$

R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0354$

2.22 [Zr{C-PPh₂-CpTM}Bn]₂



Kristallzüchter F. Schröder
Bezeichnung fgs47
Habitus, Farbe blockförmig, gelb
Kristallgröße 0.12 x 0.10 x 0.09 mm³
Kristallsystem monoklin
Raumgruppe $P2_1/n$
Zellkonstanten $a = 12.3787(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$
 $b = 15.6413(5)$ Å $\beta = 100.573(3)^\circ$
 $c = 16.7291(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen 3184.1(2) Å³

Kommentar Asymmetrische Einheit enthält eine inversionsymmetrische dinukleare Komplexeinheit und ein Toluol-Molekül.

Bestimmung der Zelle
Summenformel C₇₈H₈₂P₂Zr₂
Molekulargewicht 1263.82 g/mol
berechnete Dichte 1.318 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.421 mm⁻¹
F(000) 1320
Diffraktometertyp IPDS 2T
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 23698
unabhängige Reflexe 5911 [R(int) = 0.1267]
Vollständigkeit bis 25.00° 99.9 %
beobachtete Reflexe 4105 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 5911
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 1.0707 und 0.9169
max./min. Restelektronendichte 0.573 und -0.607 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F²*
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

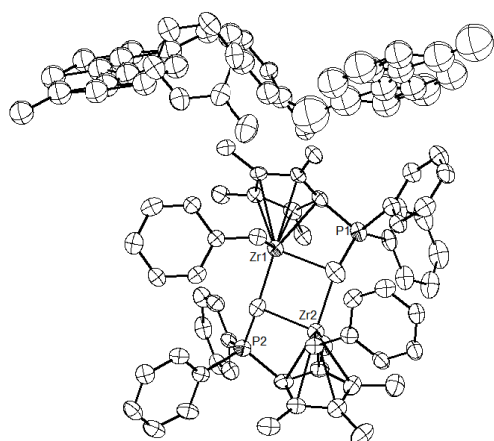
Daten / restraints / Parameter 5911 / 0 / 375

Gütefaktor (*GooF*) 0.989

R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.1329$

R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0608$

2.23 [Zr{C-PPh₂-C₅Me₄}Bu]₂ x 3 Tol



Kristallzüchter N. Lichtenberger
Bezeichnung nbl005
Habitus, Farbe nadelförmig, orange
Kristallgröße 0.4 x 0.08 x 0.08 mm³
Kristallsystem triklin

Raumgruppe $P\bar{1}$ $Z = 1$
Zellkonstanten $a = 13.429(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.598(6)^\circ$
 $b = 13.694(1) \text{ \AA}$ $\beta = 95.620(7)^\circ$
 $c = 19.058(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 114.098(6)^\circ$

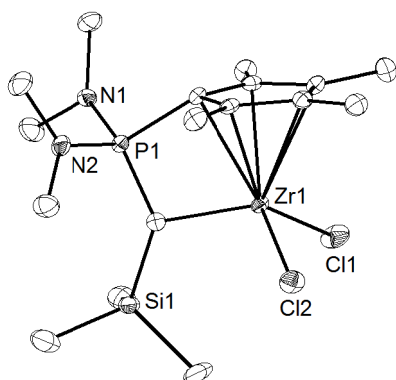
Volumen 3069.7(4) Å³

Kommentar Die Verbindung kristallisiert als Zwilling mit einem Verhältnis der beiden Domänen von 52:48. Die asymmetrische Einheit enthält ein dinukleares Strukturmotiv und drei fehlgeordnete Toluol-Moleküle, von denen eines mit dem EADP-Befehl angepasst wurde.^[2]

Bestimmung der Zelle 6301 Reflexe von 1.7 bis 25.9°
Summenformel C₁₅₁H₁₅₆P₄Zr₄
Molekulargewicht 2459.52 g/mol
berechnete Dichte 1.330 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.435 mm⁻¹
F(000) 1282
Diffraktometertyp IPDS 2
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 46918
unabhängige Reflexe HKLF5-Verfeinerung
Vollständigkeit bis 25.00° 99.9 %
beobachtete Reflexe 16045[I>2(I)]
verwendete Reflexe 46918
Absorptionskorrektur Zwilling
max./min. Transmission -
max./min. Restelektronendichte 1.389 und -0.799 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR2008
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 46918 / 0 / 677
Gütefaktor (GooF) 0.666
R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.1592
R-Wert [I>2σ(I)] R₁ = 0.0668

2.24 [Zr{CSiMe₃-P(NMe₂)₂-C₅Me₄}Cl₂]



Kristallzüchter F. Schröder
Bezeichnung fgs56
Habitus, Farbe blockförmig, gelb
Kristallgröße 0.81 x 0.69 x 0.41 mm³
Kristallsystem monoklin
Raumgruppe C 2 $Z = 4$
Zellkonstanten $a = 16.489(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 10.4547(7) \text{ \AA}$ $\beta = 103.291(3)^\circ$
 $c = 13.557(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

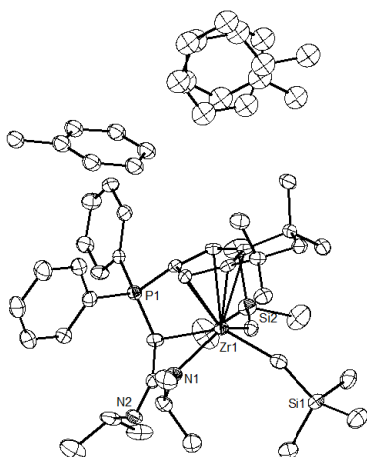
Volumen 2274.4(3) Å³

Kommentar Zwei Methylgruppen der Me₃Si-Gruppe wurden mit dem ISOR-Befehl angepasst.^[2] Flack-Parameter = 0.04(3).

Bestimmung der Zelle 7697 Reflexe von 2.3 bis 27.1°
Summenformel C₁₇H₃₃Cl₂N₂PZr
Molekulargewicht 486.63 g/mol
berechnete Dichte 1.421 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.844 mm⁻¹
F(000) 1008
Diffraktometertyp D8 Quest
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 7697
unabhängige Reflexe 4716 [R(int) = 0.0290]
Vollständigkeit bis 25.00° 99.8 %
beobachtete Reflexe 4408[I>2(I)]
verwendete Reflexe 4716
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 0.7455 und 0.6259
max./min. Restelektronendichte 0.420 und -0.506 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 4716 / 13 / 228
Gütefaktor (GooF) 1.050
R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.0595
R-Wert [I>2σ(I)] R₁ = 0.0275

2.25 [Zr{CH(C(NiPrNiPr))-PPh₂-CpTM}(CH₂SiMe₃)₂]₂ x 2 Tol



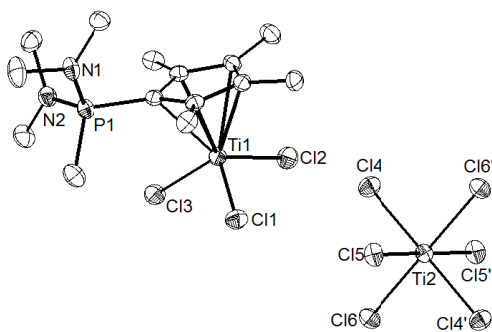
Kristallzüchter	N. Lichtenberger
Bezeichnung	nbl016
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb
Kristallgröße	0.28 x 0.12 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbc</i> a
Zellkonstanten	<i>a</i> = 19.7852(8) Å <i>b</i> = 21.3696(9) Å <i>c</i> = 23.788(1) Å
	<i>α</i> = 90° <i>β</i> = 90° <i>γ</i> = 90°
Volumen	10057.4(8) Å ³

Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplexmolekül und zwei Toluol-Moleküle, von denen eins in seiner Position im Verhältnis von 54:46 fehlgeordnet ist. Die Toluol-Moleküle wurden mit dem EADP-Befehl angepasst.^[2] Das Proton der Methingruppe wurde in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und seine Positionen isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle	15187 Reflexe von 1.3 bis 27.1°
Summenformel	C ₁₀₁ H ₁₅₀ N ₄ P ₂ Si ₄ Zr ₂
Molekulargewicht	1776.99 g/mol
berechnete Dichte	1.174 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.331 mm ⁻¹
F(000)	3800
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	65731
unabhängige Reflexe	10647 [R(int) = 0.1868]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	5240 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	10647
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0463 und 0.8723
max./min. Restelektronendichte	0.454 und -0.697 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / <i>restraints</i> / Parameter	10647 / 0 / 476
Gütefaktor (<i>GooF</i>)	0.740
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0912
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0480

2.26 [Ti{C₅Me₄-P(NMe₂)₂-CH₃}Cl₃]₂[TiCl₆]



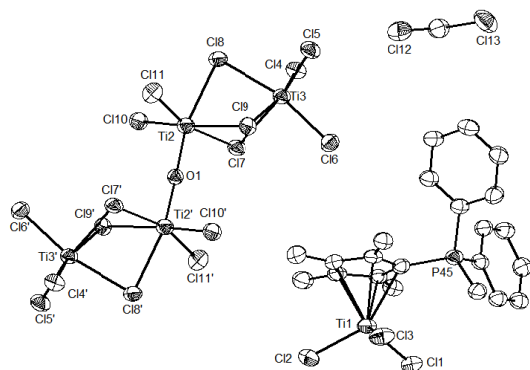
Kristallzüchter	F. Schneck
Bezeichnung	fsb7
Habitus, Farbe	plättchenförmig, orange
Kristallgröße	0.16 x 0.06 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Zellkonstanten	<i>a</i> = 13.136(1) Å <i>b</i> = 10.3521(5) Å <i>c</i> = 16.530(1) Å
	<i>α</i> = 90° <i>β</i> = 93.048(6)° <i>γ</i> = 90°
Volumen	2244.6(3) Å ³

Einheitszelle enthält zwei identische kationische Komplexe und ein inversionssymmetrisches Dianion.

Bestimmung der Zelle	6751 Reflexe von 1.5 bis 27.2°
Summenformel	C ₂₈ H ₅₄ Cl ₁₂ N ₄ P ₂ Ti ₃
Molekulargewicht	1077.70 g/mol
berechnete Dichte	1.595 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.334 mm ⁻¹
F(000)	1100
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	16557
unabhängige Reflexe	4741 [R(int) = 0.0509]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	3286 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4741
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9071 und 0.8724
max./min. Restelektronendichte	0.323 und -0.448 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / <i>restraints</i> / Parameter	4741 / 0 / 232
Gütefaktor (<i>GooF</i>)	0.878
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0693
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0348

2.27 $[\text{Ti}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]_2/[(\text{TiCl}_8)_2\text{O}] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$



Kristallzüchter F. Schneck

Bezeichnung fsb12

Habitus, Farbe blockförmig, orange

Kristallgröße 0.19 x 0.18 x 0.15 mm³

Kristallsystem triklin

Raumgruppe $P\bar{1}$ $Z = 1$

Zellkonstanten $a = 12.118(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 101.130(8)^\circ$

$b = 12.253(1) \text{ \AA}$ $\beta = 109.495(8)^\circ$

$c = 13.848(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 100.776(8)^\circ$

Volumen 1830.3(3) Å³

Kommentar Einheitszelle enthält zwei identische kationische Komplexe und ein inversionssymmetrisches Dianion. In der asymmetrischen Einheit ist ein Dichlormethan-Molekül vorhanden.

Bestimmung der Zelle

Summenformel

Molekulargewicht

berechnete Dichte

Absorptionskoeffizient

$F(000)$

Diffraktometertyp

Wellenlänge

Temperatur

Anzahl Reflexe

unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis 25.00°

beobachtete Reflexe

verwendete Reflexe

Absorptionskorrektur

max./min. Transmission

max./min. Restelektronendichte

Strukturlösung

Verfeinerung

Behandlung der Protonen

verwendete Programme

18511 Reflexe von 1.6 bis 27.1°

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Cl}_{26}\text{OP}_2\text{Ti}_6$

1893.93 g/mol

1.718 Mg/m³

1.650 mm⁻¹

942

IPDS 2

0.71069 Å

100(2) K

16939

7741 [R(int) = 0.0770]

99.9 %

4833 [I > 2(I)]

7741

Multiscan (Platon)

0.7899 und 0.7445

0.857 und -0.807 e/Å³

direkte Methoden

Full-matrix least-squares on F^2

idealisierte Geometrie berechnet

SIR97

SHELXL-97

Diamond 3.2i

7741 / 0 / 372

0.873

wR₂ = 0.1395

R₁ = 0.0542

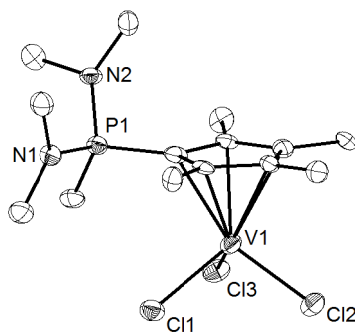
Daten / restraints / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I > 2σ(I)]

2.28 $[\text{V}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P(NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]$



Kristallzüchter F. Schröder

Bezeichnung fgs16

Habitus, Farbe nadelförmig, rot

Kristallgröße 0.24 x 0.09 x 0.03 mm³

Kristallsystem monoklin

Raumgruppe $P2_1/n$ $Z = 4$

Zellkonstanten $a = 14.278(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 9.3133(7) \text{ \AA}$ $\beta = 109.199(8)^\circ$

$c = 14.910(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volumen 1872.3(3) Å³

Kommentar -

Bestimmung der Zelle

Summenformel

Molekulargewicht

berechnete Dichte

Absorptionskoeffizient

$F(000)$

Diffraktometertyp

Wellenlänge

Temperatur

Anzahl Reflexe

unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis 25.00°

beobachtete Reflexe

verwendete Reflexe

Absorptionskorrektur

max./min. Transmission

max./min. Restelektronendichte

Strukturlösung

Verfeinerung

Behandlung der Protonen

verwendete Programme

2654 Reflexe von 2.6 bis 22.6°

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{PV}$

411.64 g/mol

1.460 Mg/m³

1.039 mm⁻¹

856

IPDS 2

0.71069 Å

100(2) K

10326

3869 [R(int) = 0.1661]

99.7 %

1285 [I > 2(I)]

3869

Multiscan (Platon)

0.9862 und 0.8641

0.559 und -0.391 e/Å³

direkte Methoden

Full-matrix least-squares on F^2

idealisierte Geometrie berechnet

SIR2004

SHELXL-97

Diamond 3.2i

3869 / 0 / 199

0.594

wR₂ = 0.0967

R₁ = 0.0462

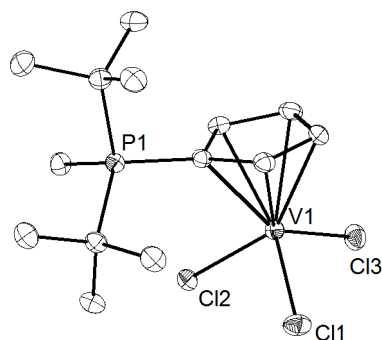
Daten / restraints / Parameter

Gütefaktor (GooF)

R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I > 2σ(I)]

2.29 $[V\{C_5H_4-PtBu_2-CH_3\}Cl_3]$



Kristallzüchter F. Schröder
Bezeichnung fgs44
Habitus, Farbe plättchenförmig, violett
Kristallgröße $0.29 \times 0.16 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Kristallsystem triklin
Raumgruppe $P\bar{1}$
Zellkonstanten $a = 7.5838(4) \text{ \AA}$
 $b = 10.0688(5) \text{ \AA}$
 $c = 12.4508(6) \text{ \AA}$

$Z = 2$

$\alpha = 86.082(4)^\circ$

$\beta = 75.718(4)^\circ$

$\gamma = 69.214(4)^\circ$

Volumen $861.19(7) \text{ \AA}^3$

Kommentar Aufgrund eines kleinen, jedoch nicht befriedigend zu verfeinernden Zwillingsanteils beträgt die Vollständigkeit bis 25° lediglich 97.4 %.

Bestimmung der Zelle 10575 Reflexe von 1.7 bis 27.1°
Summenformel $C_{14}H_{25}Cl_3PV$
Molekulargewicht 381.60 g/mol
berechnete Dichte 1.472 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient 1.120 mm^{-1}
 $F(000)$ 396
Diffraktometertyp IPDS 2T
Wellenlänge 0.71069 \AA
Temperatur $100(2) \text{ K}$
Anzahl Reflexe 9501
unabhängige Reflexe 3553 [$R(\text{int}) = 0.0358$]
Vollständigkeit bis 25.00° 97.4 %
beobachtete Reflexe 2932 [$I > 2(I)$]
verwendete Reflexe 3553
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 0.9461 und 0.7372
max./min. Restelektronendichte 0.332 und -0.354 e/\AA^3
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F^2*
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

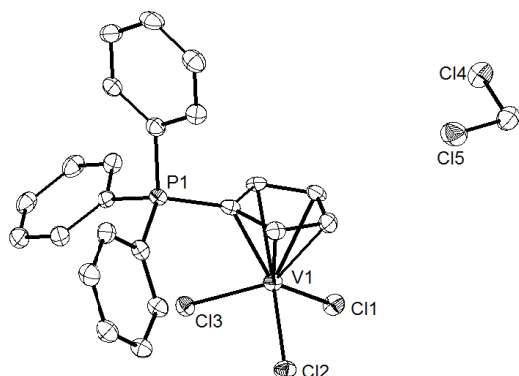
Daten / *restraints* / Parameter 3553 / 0 / 179

Gütefaktor (*GooF*) 0.964

R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0555$

R-Wert [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0234$

2.30 $[V\{C_5H_4-PPh_3\}Cl_3] \times CH_2Cl_2$



Kristallzüchter F. Schröder
Bezeichnung fgs2
Habitus, Farbe nadelförmig, rot
Kristallgröße $0.43 \times 0.17 \times 0.17 \text{ mm}^3$
Kristallsystem orthorhombisch
Raumgruppe $P2_12_12_1$
Zellkonstanten $a = 11.7539(4) \text{ \AA}$
 $b = 13.6146(7) \text{ \AA}$
 $c = 15.3413(6) \text{ \AA}$

$Z = 4$

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

Volumen $2454.99(18) \text{ \AA}^3$

Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält ein Dichlormethan-Molekül. Flack-Parameter = $-0.02(2)$.

Bestimmung der Zelle 9902 Reflexe von 4.6 bis 27.2°
Summenformel $C_{24}H_{21}Cl_5PV$
Molekulargewicht 568.57 g/mol
berechnete Dichte 1.538 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient 1.025 mm^{-1}
 $F(000)$ 1152
Diffraktometertyp IPDS 2T
Wellenlänge 0.71069 \AA
Temperatur $100(2) \text{ K}$
Anzahl Reflexe 8836
unabhängige Reflexe 5029 [$R(\text{int}) = 0.0372$]
Vollständigkeit bis 25.00° 99.1 %
beobachtete Reflexe 4451 [$I > 2(I)$]
verwendete Reflexe 5029
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 0.804 und 0.7142
max./min. Restelektronendichte 0.299 und -0.415 e/\AA^3
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F^2*
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

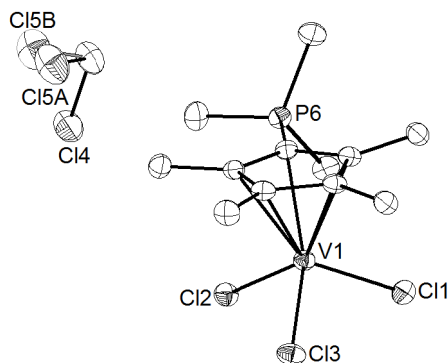
Daten / *restraints* / Parameter 5029 / 0 / 280

Gütefaktor (*GooF*) 0.967

R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0703$

R-Wert [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0303$

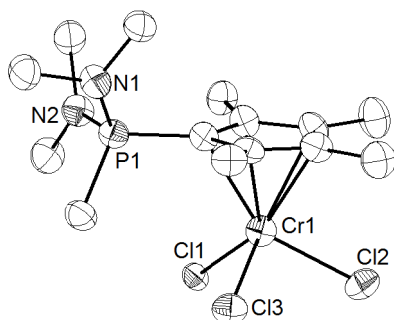
2.31 $[V\{C_5H_4-PMe_3\}Cl_3] \cdot x CH_2Cl_2$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs5
Habitus, Farbe	nadelförmig, rot
Kristallgröße	0.30 x 0.15 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/a$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 12.5578(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.4295(3) \text{ \AA}$ $\beta = 100.678(2)^\circ$
	$c = 16.3730(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1905.22(9) Å ³
Kommentar	Ein in der asymmetrischen Einheit enthaltenes Dichlormethan-Molekül ist leicht fehlgeordnet und wurde mit den Befehlen DFIX und ISOR angepasst. ^[2]

Bestimmung der Zelle	18591 Reflexe von 1.3 bis 27.1°
Summenformel	C ₁₃ H ₂₃ Cl ₅ PV
Molekulargewicht	438.47 g/mol
berechnete Dichte	1.529 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.294 mm ⁻¹
F(000)	896
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	21447
unabhängige Reflexe	4024 [R(int) = 0.0507]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	3279 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4024
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0922 und 0.632
max./min. Restelektronendichte	0.372 und -0.245 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4024 / 14 / 198
Gütefaktor (Goof)	0.933
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0587
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0251
	leicht fehlgeordnet und wurde mit

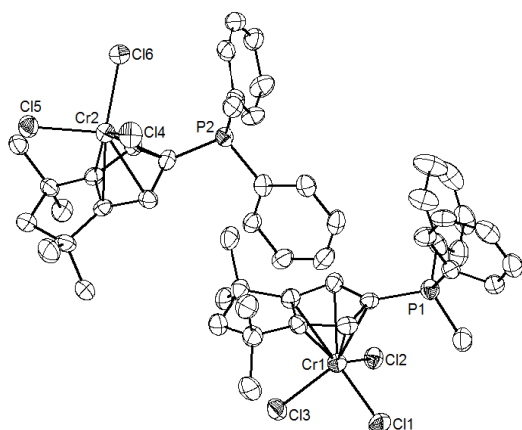
2.32 $[Cr\{C_5Me_4-P(NMe_2)_2-CH_3\}Cl_3]$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs28
Habitus, Farbe	plättchenförmig, hellblau
Kristallgröße	0.29 x 0.25 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 14.0960(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.5036(4) \text{ \AA}$ $\beta = 94.565(5)^\circ$
	$c = 14.3074(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1910.58(19) Å ³
Kommentar	Flack-Parameter = 0.04(4).

Bestimmung der Zelle	17162 Reflexe von 1.4 bis 27.1°
Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ Cl ₃ CrN ₂ P
Molekulargewicht	412.70 g/mol
berechnete Dichte	1.435 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.097 mm ⁻¹
F(000)	860
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	10553
unabhängige Reflexe	3899 [R(int) = 0.0760]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
beobachtete Reflexe	3588 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	3899
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0323 und 0.5833
max./min. Restelektronendichte	1.414 und -1.047 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	3899 / 1 / 199
Gütefaktor (Goof)	1.025
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1798
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0624

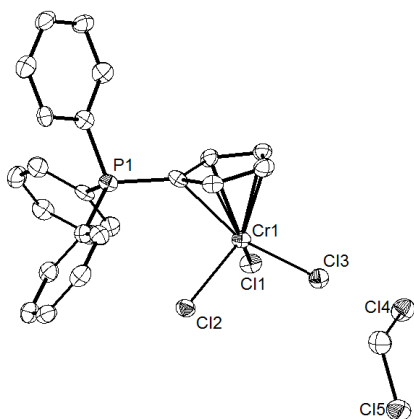
2.33 $[\text{Cr}\{\text{Cp}^{\text{TM}}\text{-PPh}_2\text{-CH}_3\}\text{Cl}_3]$



Kristallzüchter	M. Langner
Bezeichnung	lang6
Habitus, Farbe	nadelförmig, blau
Kristallgröße	0.30 x 0.12 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 8$
Zellkonstanten	$a = 16.8551(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.8420(8) \text{ \AA}$ $\beta = 109.758(3)^\circ$ $c = 21.1371(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4976.4(4) Å ³
Kommentar	Die asymmetrische Einheit umfasst zwei unterscheidbare Komplexfragmente.

Bestimmung der Zelle	8940 Reflexe von 1.9 bis 26.6°
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{CrP}$
Molekulargewicht	516.79 g/mol
berechnete Dichte	1.380 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.857 mm ⁻¹
F(000)	2136
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	46819
unabhängige Reflexe	10422 [R(int) = 0.1404]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	3801 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	10422
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9748 und 0.7832
max./min. Restelektronendichte	0.597 und -0.308 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	10422 / 0 / 551
Gütefaktor (GooF)	0.736
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1203
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0472

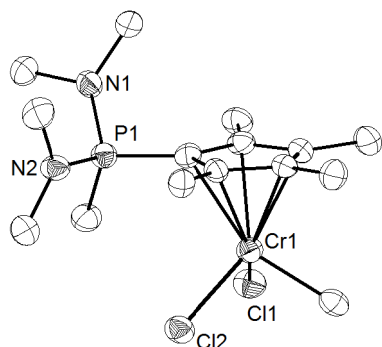
2.34 $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_3\}\text{Cl}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs11
Habitus, Farbe	nadelförmig, blau
Kristallgröße	0.33 x 0.06 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 11.7093(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.5948(5) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15.3507(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2443.61(18) Å ³
Kommentar	Die asymmetrische Einheit enthält ein Dichlormethan-Molekül. Flack-Parameter = -0.02(5).

Bestimmung der Zelle	7875 Reflexe von 2.0 bis 27.1°
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_5\text{CrP}$
Molekulargewicht	569.63 g/mol
berechnete Dichte	1.548 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.092 mm ⁻¹
F(000)	1156
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	10303
unabhängige Reflexe	5173 [R(int) = 0.0741]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	3904 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	5173
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9374 und 0.7146
max./min. Restelektronendichte	0.906 und -0.549 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	5173 / 0 / 280
Gütefaktor (GooF)	1.016
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1569
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0626

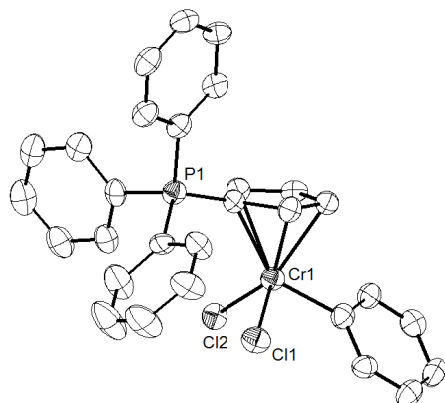
2.35 $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{Me}_4\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-CH}_3\}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2]$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs29
Habitus, Farbe	plättchenförmig, purpur
Kristallgröße	0.29 x 0.11 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2$
Zellkonstanten	$a = 14.169(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.6650(6) \text{ \AA}$ $\beta = 94.786(7)^\circ$ $c = 14.153(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1931.5(3) Å ³
Kommentar	Flack-Parameter = -0.08(4).

Bestimmung der Zelle	6216 Reflexe von 1.4 bis 26.8°
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{P}$
Molekulargewicht	392.28 g/mol
berechnete Dichte	1.349 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.948 mm ⁻¹
F(000)	828
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	7873
unabhängige Reflexe	4032 [R(int) = 0.0741]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.5 %
beobachtete Reflexe	2590 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4032
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0626 und 0.746
max./min. Restelektronendichte	0.462 und -0.986 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4032 / 1 / 200
Gütefaktor (GooF)	0.839
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1134
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0499

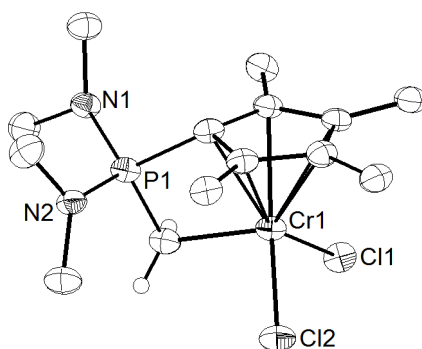
2.36 $[\text{Cr}\{\text{C}_5\text{H}_4\text{-PPh}_3\}(\text{Ph})\text{Cl}_2]$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs32
Habitus, Farbe	plättchenförmig, hellrot
Kristallgröße	0.18 x 0.12 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 10.984(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.982(8)^\circ$ $b = 10.710(1) \text{ \AA}$ $\beta = 65.716(8)^\circ$ $c = 12.423(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 71.481(8)^\circ$
Volumen	1260.1(2) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	4667 Reflexe von 1.8 bis 23.2°
Summenformel	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CrP}$
Molekulargewicht	526.35 g/mol
berechnete Dichte	1.387 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.745 mm ⁻¹
F(000)	542
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	10261
unabhängige Reflexe	5241 [R(int) = 0.0693]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.8 %
beobachtete Reflexe	2345 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	5241
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9632 und 0.8507
max./min. Restelektronendichte	0.572 und -0.410 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	5241 / 0 / 298
Gütefaktor (GooF)	0.724
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0952
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0422

2.37 $[\text{Cr}\{\text{CH}_2\text{-P}(\text{NMe}_2)_2\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Cl}_2]$

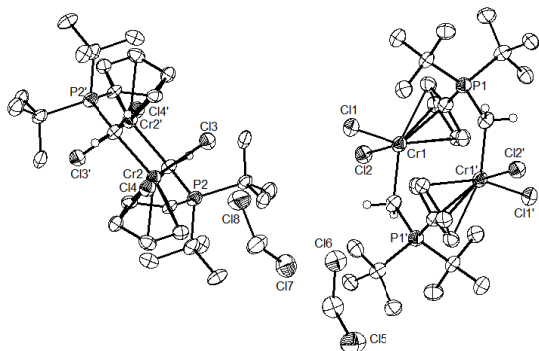


Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs38
Habitus, Farbe	plättchenförmig, blau
Kristallgröße	0.16 x 0.13 x 0.09 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.8063(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.5987(5) \text{ \AA}$ $\beta = 92.971(5)^\circ$ $c = 13.7743(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1724.14(17) Å ³
Kommentar	Die Protonen der Methylengruppe wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und ihre Position isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle	7463 Reflexe von 2.3 bis 26.9°
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{P}$
Molekulargewicht	376.24 g/mol
berechnete Dichte	1.449 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.058 mm ⁻¹
F(000)	788
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	15701
unabhängige Reflexe	3652 [R(int) = 0.0967]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	2118 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	3652
Absorptionskorrektur	Gaussian
max./min. Transmission	0.9387 und 0.8989
max./min. Restelektronendichte	0.349 und -0.519 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SUPERFLIP SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	3652 / 0 / 197
Gütefaktor (GooF)	0.749
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0823$
R-Wert [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0387$

gefunden und ihre Position isotrop

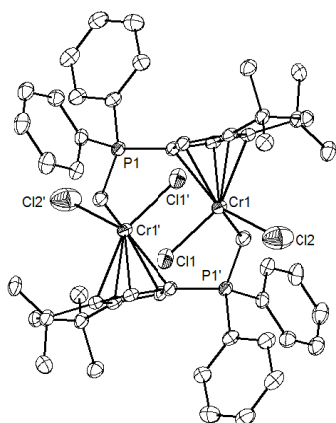
2.38 $[\text{Cr}\{\text{CH}_2\text{-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Cl}_2]_2$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs42
Habitus, Farbe	plättchenförmig, blau
Kristallgröße	0.15 x 0.06 x 0.03 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 18.375(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.0456(5) \text{ \AA}$ $\beta = 95.372(7)^\circ$ $c = 20.720(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3807.9(5) Å ³
Kommentar	Die asymmetrische Einheit umfasst zwei unterscheidbare jeweils inversionssymmetrische Komplexfragmente und zwei Dichlormethan-Moleküle.

Bestimmung der Zelle	7251 Reflexe von 2.0 bis 26.7°
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Cl}_8\text{Cr}_2\text{P}_2$
Molekulargewicht	862.26 g/mol
berechnete Dichte	1.504 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.238 mm ⁻¹
F(000)	1784
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	20937
unabhängige Reflexe	8057 [R(int) = 0.1339]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
beobachtete Reflexe	3641 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	8057
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9648 und 0.8802
max./min. Restelektronendichte	1.021 und -0.789 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	8057 / 0 / 391
Gütefaktor (GooF)	0.883
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1929$
R-Wert [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.0761$

2.39 $[\text{Cr}\{\text{CH}_2\text{-PPh}_2\text{-Cp}^{\text{TM}}\}\text{Cl}_2]_2$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs36-sr
Habitus, Farbe	blockförmig, blau
Kristallgröße	0.26 x 0.19 x 0.18 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 12.4060(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.6629(4) \text{ \AA}$ $\beta = 91.991(2)^\circ$ $c = 14.1165(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

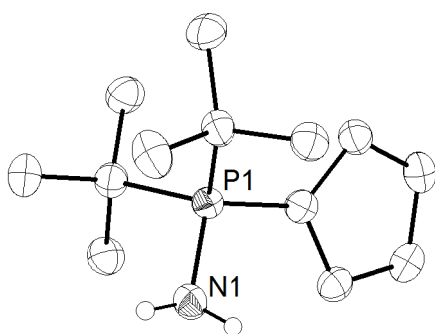
Volumen 2566.35(12) Å³

Kommentar Die asymmetrische Einheit umfasst ein inversionssymmetrisches Komplexfragment. Die Protonen der Methylengruppe wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und ihre Position isotrop verfeinert. Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches Diethylether-Molekül konnte nicht befriedigend verfeinert werden und wurde mit Hilfe des SQUEEZE-Befehls (Platon) entfernt.^[3]

Bestimmung der Zelle	28162 Reflexe von 2.0 bis 27.2°
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{56}\text{Cl}_4\text{Cr}_2\text{P}_2$
Molekulargewicht	964.69 g/mol
berechnete Dichte	1.248 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.729 mm ⁻¹
F(000)	1072
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	5447
unabhängige Reflexe	SQUEEZE-Behandlung
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	4454[I>2(I)]
verwendete Reflexe	5447
Absorptionskorrektur	-
max./min. Transmission	-
max./min. Restelektronendichte	0.878 und -1.451 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter	5447 / 0 / 274
Gütefaktor (<i>GooF</i>)	1.065
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.1486$
R-Wert [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0502$

2.40 $\text{H}_2\text{N-PtBu}_2\text{-C}_5\text{H}_4$



Kristallzüchter	J. Heinzer
Bezeichnung	jhb1b
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb-braun
Kristallgröße	0.32 x 0.22 x 0.18 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 7.9526(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.473(1) \text{ \AA}$ $\beta = 92.037(6)^\circ$ $c = 11.1037(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

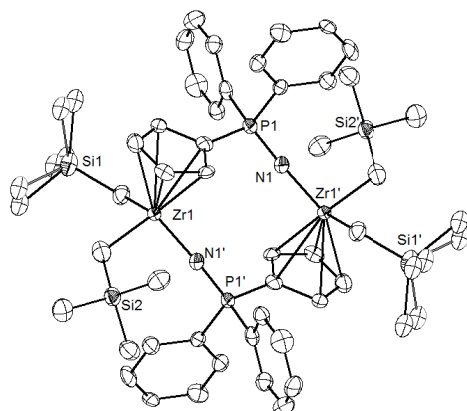
Volumen 1365.41(17) Å³

Kommentar Die Protonen der Aminogruppe wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und ihre Position isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle	7021 Reflexe von 1.3 bis 22.8°
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{NP}$
Molekulargewicht	225.30 g/mol
berechnete Dichte	1.096 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.174 mm ⁻¹
F(000)	496
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	14635
unabhängige Reflexe	2870 [R(int) = 0.0420]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
beobachtete Reflexe	2135[I>2(I)]
verwendete Reflexe	2870
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.1852 und 0.8673
max./min. Restelektronendichte	0.250 und -0.224 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter	2870 / 0 / 150
Gütefaktor (<i>GooF</i>)	0.924
R-Wert (alle Daten)	$wR_2 = 0.0783$
R-Wert [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0319$

2.41 [Zr{N-PPh₂-C₅H₄}(CH₂SiMe₃)₂]₂



Kristallzüchter K. Hanau

Bezeichnung kh3-05

Habitus, Farbe nadelförmig, farblos

Kristallgröße 0.47 x 0.06 x 0.05 mm³

Kristallsystem triklin

Raumgruppe $P\bar{1}$ $Z = 1$

Zellkonstanten $a = 8.935(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 117.062(11)^\circ$

$b = 12.627(2) \text{ \AA}$ $\beta = 96.591(13)^\circ$

$c = 13.623(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.390(13)^\circ$

Volumen 1348.8(4) Å³

Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält ein inversionssymmetrisches dinukleares Komplexfragment, in dem eine Fehlordnung einer Me₃Si-Gruppe (53:47) vorliegt. Diese Gruppe wurde mit den Befehlen DFIX und EADP angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle

Summenformel

Molekulargewicht

berechnete Dichte

Absorptionskoeffizient

F(000)

Diffraktometertyp

Wellenlänge

Temperatur

Anzahl Reflexe

unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis 25.00°

beobachtete Reflexe

verwendete Reflexe

Absorptionskorrektur

max./min. Transmission

max./min. Restelektronendichte

Strukturlösung

Verfeinerung

Behandlung der Protonen

verwendete Programme

4420 Reflexe von 1.7 bis 25.5°

C₅₀H₇₂N₂P₂Si₄Zr₂

1057.84 g/mol

1.302 Mg/m³

0.568 mm⁻¹

552

IPDS 2

0.71069 Å

100(2) K

9811

4692 [R(int) = 0.1192]

99.8 %

2148[I>2(I)]

4692

Multiscan (Platon)

0.9300 und 0.9000

0.500 und -0.432 e/Å³

direkte Methoden

Full-matrix least-squares on F²

idealisierte Geometrie berechnet

SIR97

SHELXL-97

Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 4692 / 3 / 272

Gütefaktor (GooF) 0.657

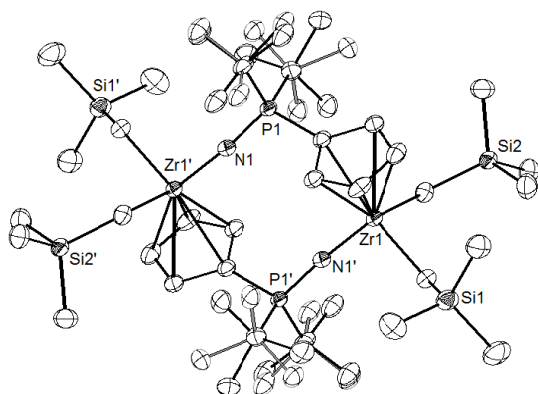
R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I>2σ(I)]

wR₂ = 0.0937

R₁ = 0.0518

2.42 [Zr{N-PtBu₂-C₅H₄}(CH₂SiMe₃)₂]₂



Kristallzüchter K. Hanau

Bezeichnung kh3-01

Habitus, Farbe blockförmig, farblos

Kristallgröße 0.14 x 0.11 x 0.10 mm³

Kristallsystem monoklin

Raumgruppe $P2_1/c$ $Z = 2$

Zellkonstanten $a = 11.4626(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 9.9512(2) \text{ \AA}$ $\beta = 91.960(3)^\circ$

$c = 22.9504(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

Volumen 2616.34(13) Å³

Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält ein inversionssymmetrisches dinukleares Komplexfragment, in dem beide tert-Butylgruppen eine Fehlordnung (je 70:30) aufweisen. Diese Gruppen wurden mit den Befehlen DFIX und EADP angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle

Summenformel

Molekulargewicht

berechnete Dichte

Absorptionskoeffizient

F(000)

Diffraktometertyp

Wellenlänge

Temperatur

Anzahl Reflexe

unabhängige Reflexe

Vollständigkeit bis 25.00°

beobachtete Reflexe

verwendete Reflexe

Absorptionskorrektur

max./min. Transmission

max./min. Restelektronendichte

Strukturlösung

Verfeinerung

Behandlung der Protonen

verwendete Programme

25067 Reflexe von 1.8 bis 27.2°

C₄₂H₈₈N₂P₂Si₄Zr₂

977.88 g/mol

1.241 Mg/m³

0.579 mm⁻¹

1040

IPDS 2T

0.71069 Å

100(2) K

29003

5553 [R(int) = 0.0800]

100.0 %

4377[I>2(I)]

5553

Multiscan (Platon)

1.0241 und 0.8828

0.567 und -0.558 e/Å³

direkte Methoden

Full-matrix least-squares on F²

idealisierte Geometrie berechnet

SIR97

SHELXL-97

Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 5553 / 9 / 273

Gütefaktor (GooF) 0.931

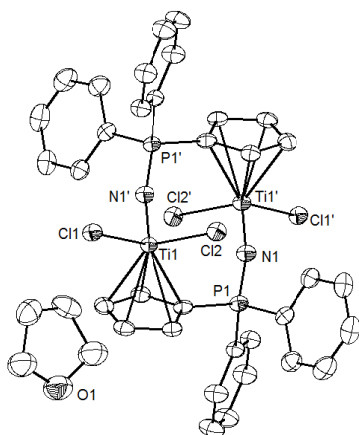
R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I>2σ(I)]

wR₂ = 0.0761

R₁ = 0.0324

2.43 $[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}\text{Cl}_2]_2 \times \text{THF}$



Kristallzüchter J. Heinzer
 Bezeichnung jhb2
 Habitus, Farbe blockförmig, gelb
 Kristallgröße 0.25 x 0.15 x 0.08 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten $a = 10.1446(7) \text{ \AA}$
 $b = 10.2881(8) \text{ \AA}$
 $c = 11.6900(8) \text{ \AA}$
 Volumen 1061.84(13) Å³
 Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält ein inversionssymmetrisches dinukleares Komplexfragment und ein THF-Molekül.

$Z = 1$

$\alpha = 66.243(6)^\circ$

$\beta = 87.850(6)^\circ$

$\gamma = 72.762(6)^\circ$

Bestimmung der Zelle
 Summenformel
 Molekulargewicht
 berechnete Dichte
 Absorptionskoeffizient
 F(000)
 Diffraktometertyp
 Wellenlänge
 Temperatur
 Anzahl Reflexe
 unabhängige Reflexe
 Vollständigkeit bis 25.00°
 beobachtete Reflexe
 verwendete Reflexe
 Absorptionskorrektur
 max./min. Transmission
 max./min. Restelektronendichte
 Strukturlösung
 Verfeinerung
 Behandlung der Protonen
 verwendete Programme

5781 Reflexe von 1.9 bis 27.0°
 $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ti}_2$
 908.27 g/mol
 1.420 Mg/m³
 0.741 mm⁻¹
 468
 IPDS 2
 0.71069 Å
 100(2) K
 8638
 4413 [R(int) = 0.0538]
 98.3 %
 2836[I>2(I)]
 4413
 Multiscan (Platon)
 1.044 und 0.7542
 0.596 und -0.511 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
 idealisierte Geometrie berechnet
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i
 4413 / 0 / 232
 0.841
 $wR_2 = 0.0948$
 $R_1 = 0.0402$

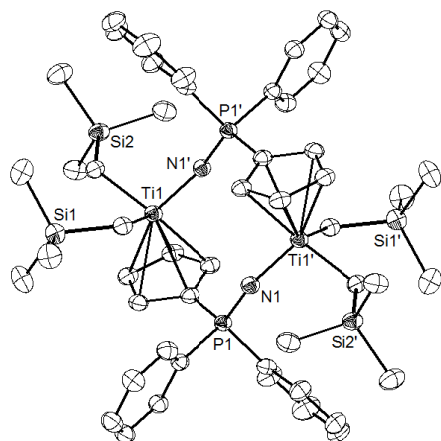
Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (*GooF*)

R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I>2σ(I)]

2.44 $[\text{Ti}\{\text{N-PPh}_2\text{-C}_5\text{H}_4\}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]_2$



Kristallzüchter J. Heinzer
 Bezeichnung jhb5
 Habitus, Farbe blockförmig, gelb
 Kristallgröße 0.31 x 0.27 x 0.26 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten $a = 9.8094(7) \text{ \AA}$
 $b = 11.8179(8) \text{ \AA}$
 $c = 12.7384(8) \text{ \AA}$
 Volumen 1359.54(16) Å³
 Kommentar Die asymmetrische Einheit enthält ein inversionssymmetrisches dinukleares Komplexfragment.

$Z = 1$

$\alpha = 72.528(5)^\circ$

$\beta = 75.107(5)^\circ$

$\gamma = 82.896(6)^\circ$

Bestimmung der Zelle
 Summenformel
 Molekulargewicht
 berechnete Dichte
 Absorptionskoeffizient
 F(000)
 Diffraktometertyp
 Wellenlänge
 Temperatur
 Anzahl Reflexe
 unabhängige Reflexe
 Vollständigkeit bis 25.00°
 beobachtete Reflexe
 verwendete Reflexe
 Absorptionskorrektur
 max./min. Transmission
 max./min. Restelektronendichte
 Strukturlösung
 Verfeinerung
 Behandlung der Protonen
 verwendete Programme

7291 Reflexe von 1.7 bis 27.0°
 $\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2$
 971.14 g/mol
 1.186 Mg/m³
 0.474 mm⁻¹
 516
 IPDS 2
 0.71069 Å
 100(2) K
 12190
 5728 [R(int) = 0.0609]
 99.6 %
 3898[I>2(I)]
 5728
 Multiscan (Platon)
 1.0609 und 0.7829
 0.450 und -0.563 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
 idealisierte Geometrie berechnet
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i
 5728 / 0 / 277
 0.832
 $wR_2 = 0.0924$
 $R_1 = 0.0395$

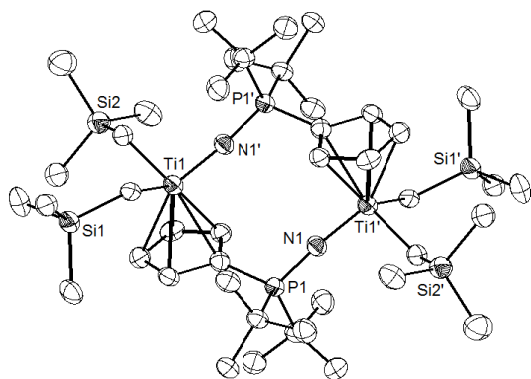
Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (*GooF*)

R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I>2σ(I)]

2.45 $[Ti\{N-PtBu_2-C_3H_4\}(CH_2SiMe_3)_2]_2$



Kristallzüchter	J. Heinzer
Bezeichnung	jhb20
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb
Kristallgröße	0.13 x 0.09 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 10.5859(9) \text{ \AA}$ $b = 12.190(1) \text{ \AA}$ $c = 12.7036(9) \text{ \AA}$
Volumen	1296.11(18) Å ³
Kommentar	Die asymmetrische Einheit enthält ein inversionssymmetrisches dinukleares Komplexfragment.

Z = 1

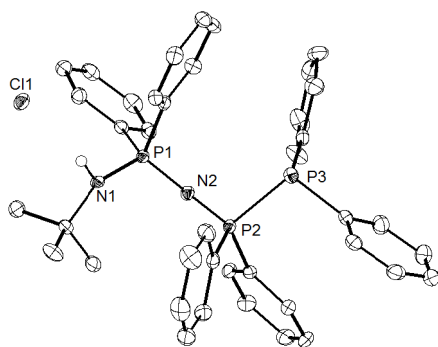
$\alpha = 63.686(6)^\circ$

$\beta = 65.903(6)^\circ$

$\gamma = 66.942(6)^\circ$

Bestimmung der Zelle	3443 Reflexe von 1.9 bis 22.2°
Summenformel	C ₄₂ H ₈₈ N ₂ P ₂ Si ₄ Ti ₂
Molekulargewicht	891.24 g/mol
berechnete Dichte	1.142 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.490 mm ⁻¹
F(000)	484
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	9441
unabhängige Reflexe	4552 [R(int) = 0.0792]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7 %
beobachtete Reflexe	2407 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4552
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0377 und 0.8758
max./min. Restelektronendichte	0.302 und -0.368 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR2004 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4552 / 0 / 247
Gütefaktor (GooF)	0.727
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0848
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0420

2.46 $[tBuNH-PPh_2-N-PPh_2-PPh_2]^+ Cl^-$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs57
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.59 x 0.46 x 0.39 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten	$a = 10.161(1) \text{ \AA}$ $b = 9.964(1) \text{ \AA}$ $c = 34.300(4) \text{ \AA}$
Volumen	3471.9(6) Å ³
Kommentar	Das Proton der Aminogruppe wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und seine Position isotrop verfeinert.

Z = 4

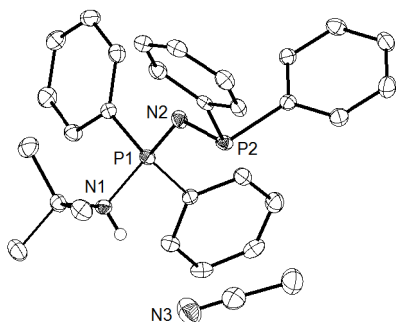
$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 91.219(2)^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

Bestimmung der Zelle	9971 Reflexe von 2.4 bis 37.1°
Summenformel	C ₄₀ H ₄₀ ClN ₂ P ₃
Molekulargewicht	677.10 g/mol
berechnete Dichte	1.295 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.280 mm ⁻¹
F(000)	1424
Diffraktometertyp	D8 Quest
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	38079
unabhängige Reflexe	7526 [R(int) = 0.0557]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.7 %
beobachtete Reflexe	5566 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	7526
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.7455 und 0.6636
max./min. Restelektronendichte	0.538 und -0.344 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	7526 / 0 / 422
Gütefaktor (GooF)	1.024
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1036
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0465

2.47 *t*BuNH-PPh₂-N-PPh₂ x MeCN



Kristallzüchter F. Schröder
Bezeichnung fgs60
Habitus, Farbe blockförmig, farblos
Kristallgröße 0.20 x 0.19 x 0.10 mm³
Kristallsystem monoklin
Raumgruppe *P* 2₁/*c*
Zellkonstanten *a* = 8.5405(12) Å *b* = 10.438(2) Å *c* = 30.335(5) Å

Z = 4
α = 90°
β = 96.900(4)°
γ = 90°

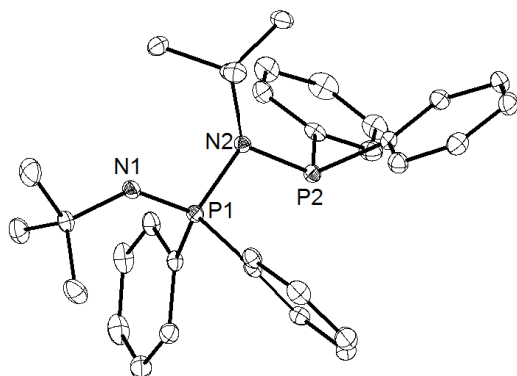
Volumen 2684.6(8) Å³

Kommentar Das Proton der Aminogruppe wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und seine Position isotrop verfeinert. Pro asymmetrischer Einheit ist ein Acetonitril-Molekül in der Einheitszelle enthalten.

Bestimmung der Zelle 32722 Reflexe von 2.4 bis 27.2°
Summenformel C₃₀H₃₃N₃P₂
Molekulargewicht 497.53 g/mol
berechnete Dichte 1.231 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.185 mm⁻¹
F(000) 1056
Diffraktometertyp D8 Quest
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 32461
unabhängige Reflexe 5864 [R(int) = 0.0897]
Vollständigkeit bis 25.00° 100.0 %
beobachtete Reflexe 4246 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 5864
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 0.7455 und 0.6671
max./min. Restelektronendichte 0.430 und -0.418 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on *F*²
Behandlung der Protonen mixed
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / *restraints* / Parameter 5864 / 0 / 324
Gütefaktor (*Goof*) 1.041
R-Wert (alle Daten) *w*R₂ = 0.1044
R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0479

2.48 *t*BuN-PPh₂-NtBu-PPh₂



Kristallzüchter F. Schröder
Bezeichnung fgs62
Habitus, Farbe blockförmig, farblos
Kristallgröße 0.25 x 0.23 x 0.17 mm³
Kristallsystem triklin
Raumgruppe *P* $\bar{1}$
Zellkonstanten *a* = 10.6005(5) Å *b* = 11.3345(5) Å *c* = 13.6015(5) Å

Z = 2
α = 69.532(2)°
β = 73.271(2)°
γ = 66.940(2)°

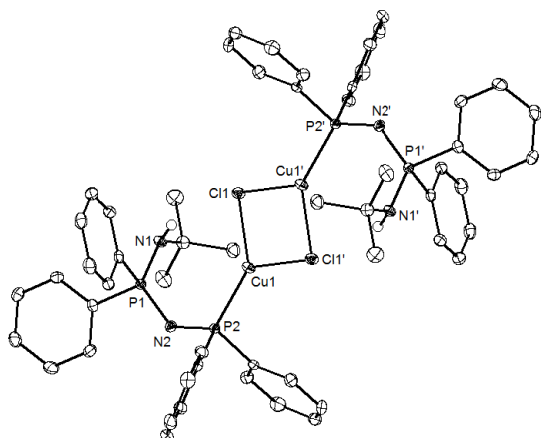
Volumen 1386.98(10) Å³

Kommentar -

Bestimmung der Zelle 24938 Reflexe von 2.1 bis 27.2°
Summenformel C₃₂H₃₈N₂P₂
Molekulargewicht 512.58 g/mol
berechnete Dichte 1.227 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.180 mm⁻¹
F(000) 548
Diffraktometertyp D8 Quest
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 24938
unabhängige Reflexe 6154 [R(int) = 0.0408]
Vollständigkeit bis 25.00° 99.9 %
beobachtete Reflexe 5147 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 6154
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 0.7455 und 0.6888
max./min. Restelektronendichte 0.442 und -0.456 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on *F*²
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / *restraints* / Parameter 6154 / 0 / 331
Gütefaktor (*Goof*) 1.186
R-Wert (alle Daten) *w*R₂ = 0.1141
R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0363

2.49 [Cu{PPh₂-N-PPh₂-NHtBu}Cl]₂



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgscu5
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.23 x 0.07 x 0.05 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten $a = 8.5161(4) \text{ \AA}$
 $b = 10.6485(5) \text{ \AA}$
 $c = 15.1622(7) \text{ \AA}$

$Z = 1$
 $\alpha = 72.510(2)^\circ$
 $\beta = 86.494(2)^\circ$
 $\gamma = 83.810(2)^\circ$

Volumen 1303.15(11) Å³

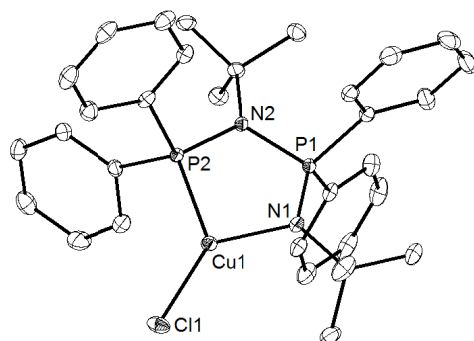
Kommentar Die Elementarzelle enthält ein inversionssymmetrisches dinukleares Komplexfragment. Das Proton der Aminogruppe wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und seine Position isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle
 Summenformel
 Molekulargewicht
 berechnete Dichte
 Absorptionskoeffizient
 F(000)
 Diffraktometertyp
 Wellenlänge
 Temperatur
 Anzahl Reflexe
 unabhängige Reflexe
 Vollständigkeit bis 25.00°
 beobachtete Reflexe
 verwendete Reflexe
 Absorptionskorrektur
 max./min. Transmission
 max./min. Restelektronendichte
 Strukturlösung
 Verfeinerung
 Behandlung der Protonen
 verwendete Programme

35807 Reflexe von 4.2 bis 24.7°
 $C_{36}H_{60}Cl_2Cu_2N_4P_4$
 1110.96 g/mol
 1.416 Mg/m³
 1.083 mm⁻¹
 576
 D8 Quest
 0.71069 Å
 100(2) K
 27716
 4587 [R(int) = 0.0357]
 100.0 %
 4099 [I > 2(I)]
 4587
 Multiscan (Platon)
 0.7456 und 0.6963
 0.413 und -0.240 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
mixed
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i
 4587 / 0 / 314
 1.086
 wR₂ = 0.0614
 R₁ = 0.0241

Daten / restraints / Parameter
 Gütefaktor (GooF)
 R-Wert (alle Daten)
 R-Wert [I > 2σ(I)]

2.50 [Cu{PPh₂-NtBu-PPh₂-NtBu}Cl]



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgscu3
 Habitus, Farbe blockförmig, gelb
 Kristallgröße 0.37 x 0.35 x 0.33 mm³
 Kristallsystem orthorhombisch
 Raumgruppe $P2_12_12_1$
 Zellkonstanten $a = 10.9418(5) \text{ \AA}$
 $b = 15.9754(8) \text{ \AA}$
 $c = 17.4296(7) \text{ \AA}$

$Z = 4$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

Volumen 3046.7(2) Å³

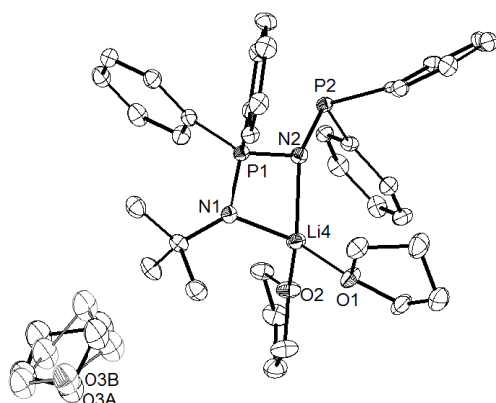
Kommentar Flack-Parameter = 0.004(6).

Bestimmung der Zelle
 Summenformel
 Molekulargewicht
 berechnete Dichte
 Absorptionskoeffizient
 F(000)
 Diffraktometertyp
 Wellenlänge
 Temperatur
 Anzahl Reflexe
 unabhängige Reflexe
 Vollständigkeit bis 25.00°
 beobachtete Reflexe
 verwendete Reflexe
 Absorptionskorrektur
 max./min. Transmission
 max./min. Restelektronendichte
 Strukturlösung
 Verfeinerung
 Behandlung der Protonen
 verwendete Programme

9615 Reflexe von 2.2 bis 27.9°
 $C_{32}H_{38}ClCuN_2P_2$
 611.58 g/mol
 1.333 Mg/m³
 0.933 mm⁻¹
 1280
 D8 Quest
 0.71069 Å
 100(2) K
 56846
 6653 [R(int) = 0.0384]
 99.9 %
 6297 [I > 2(I)]
 6653
 Multiscan (Platon)
 0.7456 und 0.6912
 0.303 und -0.177
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
 idealisierte Geometrie berechnet
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i
 6653 / 0 / 349
 1.073
 wR₂ = 0.0492
 R₁ = 0.0204

Daten / restraints / Parameter
 Gütefaktor (GooF)
 R-Wert (alle Daten)
 R-Wert [I > 2σ(I)]

2.51 $[\text{Li}\{\text{NtBu-PPh}_2\text{-N-PPh}_2\}(\text{thf})_2] \times \text{THF}$



Kristallzüchter C. Poggel
 Bezeichnung cpv019
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße $0.564 \times 0.274 \times 0.227 \text{ mm}^3$
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$ $Z = 2$
 Zellkonstanten $a = 9.200(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.00(3)^\circ$
 $b = 10.541(7) \text{ \AA}$ $\beta = 83.62(3)^\circ$
 $c = 19.555(13) \text{ \AA}$ $\gamma = 87.396(19)^\circ$

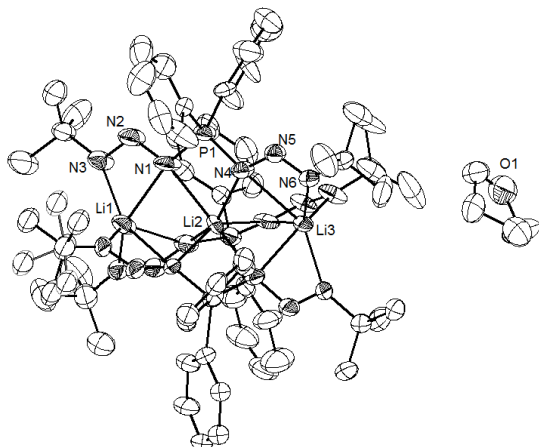
Volumen $1881(2) \text{ \AA}^3$

Kommentar Pro Komplex-Molekül befindet sich ein fehlgeordnetes THF-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Dieses wurde mit den Befehlen DFIX und EADP angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle 19606 Reflexe von 3.5 bis 22.4°
 Summenformel $\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{LiN}_2\text{O}_3\text{P}_2$
 Molekulargewicht 678.72 g/mol
 berechnete Dichte 1.199 Mg/m^3
 Absorptionskoeffizient 0.154 mm^{-1}
 F(000) 728
 Diffraktometertyp D8 Quest
 Wellenlänge 0.71069 \AA
 Temperatur $100(2) \text{ K}$
 Anzahl Reflexe 19419
 unabhängige Reflexe 8265 [R(int) = 0.1067]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.8 %
 beobachtete Reflexe 5101 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 8265
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.7455 und 0.4726
 max./min. Restelektronendichte 0.641 und -0.607
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F^2
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 8265 / 10 / 428
 Gütefaktor (GooF) 1.022
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.2015$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0768$

2.52 $[\text{Li}\{(t\text{BuN}_3)_2\text{-PPh}_2\}]_3 \times \text{THF}$



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs53
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße $0.17 \times 0.14 \times 0.13 \text{ mm}^3$
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P2_1/c$ $Z = 4$
 Zellkonstanten $a = 13.923(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 22.649(1) \text{ \AA}$ $\beta = 120.864(7)^\circ$
 $c = 26.520(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

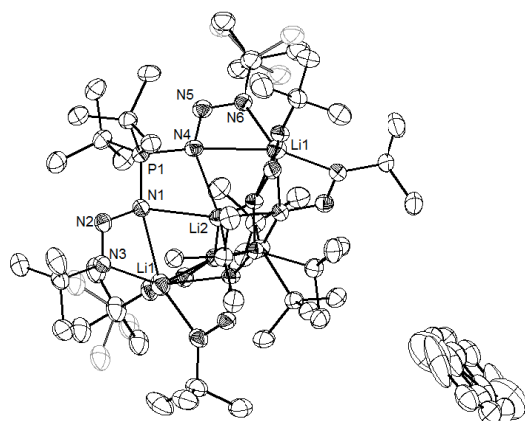
Volumen $7178.2(9) \text{ \AA}^3$

Kommentar Die asymmetrischen Einheit besteht aus einer trimeren Komplexeinheit und beinhaltet ein THF-Molekül. Eine *tert*-Butylgruppe ist fehlgeordnet (57:43) und wurde mit dem EADP-Befehl angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle 9489 Reflexe von 1.7 bis 24.5°
 Summenformel $\text{C}_{64}\text{H}_{92}\text{Li}_3\text{N}_{18}\text{OP}_3$
 Molekulargewicht 1243.29 g/mol
 berechnete Dichte 1.151 Mg/m^3
 Absorptionskoeffizient 0.132 mm^{-1}
 F(000) 2322
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 \AA
 Temperatur $100(2) \text{ K}$
 Anzahl Reflexe 43114
 unabhängige Reflexe 11951 [R(int) = 0.1544]
 Vollständigkeit bis 25.00° 100.0 %
 beobachtete Reflexe 3769 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 11951
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 1.0438 und 0.9485
 max./min. Restelektronendichte 0.686 und -0.281 e/\AA^3
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F^2
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR92
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 11951 / 0 / 815
 Gütefaktor (GooF) 0.717
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.1744$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0687$

2.53 $[\text{Li}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{-PtBu}_2\}]_3 \times \text{Tol}$



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs55
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.14 x 0.13 x 0.11 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $C 2/c$
 Zellkonstanten $a = 12.5889(6) \text{ \AA}$
 $b = 23.609(1) \text{ \AA}$
 $c = 23.455(1) \text{ \AA}$

$Z = 4$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 94.049(4)^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

Volumen 6953.8(6) Å³

Kommentar

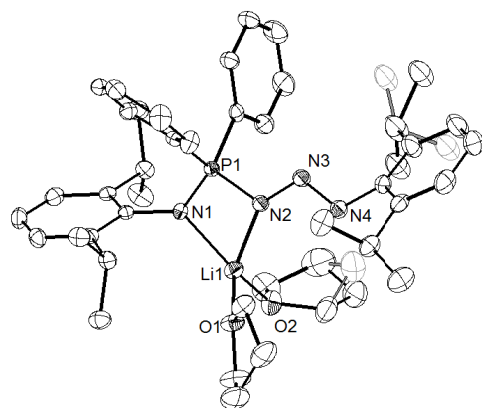
Die asymmetrischer Einheit besteht aus der Hälfte einer inversionssymmetrischen trimeren Komplexeinheit und beinhaltet ein um dieses Inversionszentrum fehlgeordnetes Toluol-Molekül. Eine *tert*-Butylgruppe ist fehlgeordnet (78:22) und wurde mit den Befehlen EADP und DFIX angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle
 Summenformel $\text{C}_{55}\text{H}_{116}\text{Li}_3\text{N}_{18}\text{P}_3$
 Molekulargewicht 1143.39 g/mol
 berechnete Dichte 1.092 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.132 mm⁻¹
 F(000) 2504
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 38069
 unabhängige Reflexe 7363 [R(int) = 0.0720]
 Vollständigkeit bis 25.00° 100.0 %
 beobachtete Reflexe 4037 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 7363
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 1.162 und 0.8867
 max./min. Restelektronendichte 0.267 und -0.272 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F²*
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / *restraints* / Parameter 7363 / 1 / 391
 Gütefaktor (*GooF*) 0.801
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.0869$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0404$

11104 Reflexe von 1.7 bis 27.3°
 $\text{C}_{55}\text{H}_{116}\text{Li}_3\text{N}_{18}\text{P}_3$
 1143.39 g/mol
 1.092 Mg/m³
 0.132 mm⁻¹
 2504
 IPDS 2
 0.71069 Å
 100(2) K
 38069
 7363 [R(int) = 0.0720]
 100.0 %
 4037 [I > 2(I)]
 7363
 Multiscan (Platon)
 1.162 und 0.8867
 0.267 und -0.272 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
 idealisierte Geometrie berechnet
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

2.54 $[\text{Li}\{\text{DippN}_3\text{-PPh}_2\text{-NDipp}\}(\text{thf})_2]$



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs59
 Habitus, Farbe prismatisch, farblos
 Kristallgröße 0.49 x 0.45 x 0.21 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P \bar{1}$
 Zellkonstanten $a = 8.865(2) \text{ \AA}$
 $b = 10.836(2) \text{ \AA}$
 $c = 21.729(5) \text{ \AA}$

$Z = 2$
 $\alpha = 82.958(7)^\circ$
 $\beta = 85.764(8)^\circ$
 $\gamma = 79.608(8)^\circ$

Volumen 2034.7(8) Å³

Kommentar

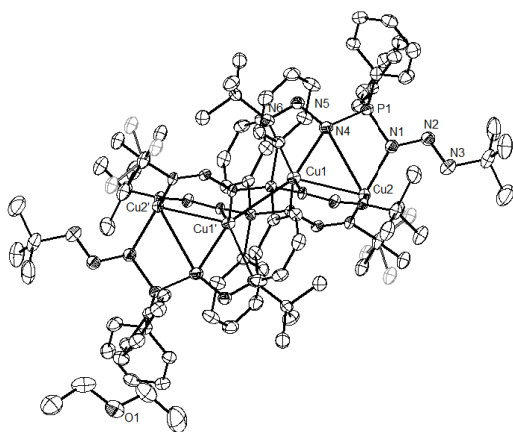
Die asymmetrischer Einheit besteht aus der Hälfte einer Komplexeinheit, in der eine Isopropylgruppe (55:45) und ein koordinierendes THF-Molekül (51:49) fehlgeordnet sind. Diese wurden mit den Befehlen EADP, ISOR und DELU angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle
 Summenformel $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{LiN}_4\text{O}_2\text{P}$
 Molekulargewicht 714.87 g/mol
 berechnete Dichte 1.167 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.108 mm⁻¹
 F(000) 772
 Diffraktometertyp D8 Quest
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 26705
 unabhängige Reflexe 8881 [R(int) = 0.0693]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.9 %
 beobachtete Reflexe 6400 [I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 8881
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.7455 und 0.526
 max./min. Restelektronendichte 0.838 und -0.470 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F²*
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / *restraints* / Parameter 8881 / 55 / 484
 Gütefaktor (*GooF*) 1.029
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.1485$
 R-Wert [I > 2σ(I)] $R_1 = 0.0549$

26976 Reflexe von 2.0 bis 27.2°
 $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{LiN}_4\text{O}_2\text{P}$
 714.87 g/mol
 1.167 Mg/m³
 0.108 mm⁻¹
 772
 D8 Quest
 0.71069 Å
 100(2) K
 26705
 8881 [R(int) = 0.0693]
 99.9 %
 6400 [I > 2(I)]
 8881
 Multiscan (Platon)
 0.7455 und 0.526
 0.838 und -0.470 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
 idealisierte Geometrie berechnet
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

2.55 $[\text{Cu}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{-PPh}_2\}]_4 \times \text{Et}_2\text{O}$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs65
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb
Kristallgröße	0.14 x 0.10 x 0.06 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 13.1064(6) \text{ \AA}$ $b = 14.3855(7) \text{ \AA}$ $c = 14.5473(7) \text{ \AA}$
Volumen	2465.4(2) Å ³

$Z = 1$

$\alpha = 92.670(4)^\circ$

$\beta = 100.314(4)^\circ$

$\gamma = 112.892(4)^\circ$

Kommentar

Die asymmetrischer Einheit enthält die Hälfte der tetranuklearen Komplexeinheit, in der eine *tert*-Butylgruppe fehlgeordnet ist (69:31). Diese wurde mit dem EADP-Befehl angepasst. Weiterhin befinden sich zwei identische Diethylether-Moleküle in der Elementarzelle.^[2]

Bestimmung der Zelle
Summenformel
Molekulargewicht
berechnete Dichte
Absorptionskoeffizient
F(000)
Diffraktometertyp
Wellenlänge
Temperatur
Anzahl Reflexe
unabhängige Reflexe
Vollständigkeit bis 25.00°
beobachtete Reflexe
verwendete Reflexe
Absorptionskorrektur
max./min. Transmission
max./min. Restelektronendichte
Strukturlösung
Verfeinerung
Behandlung der Protonen
verwendete Programme

17604 Reflexe von 2.7 bis 27.1°
 $\text{C}_{88}\text{H}_{132}\text{Cu}_4\text{N}_{24}\text{O}_2\text{P}_4$
1936.26 g/mol
1.304 Mg/m³
0.973 mm⁻¹
1020
IPDS 2T
0.71069 Å
100(2) K
25968
10450 [R(int) = 0.0762]
99.9 %
6726 [I > 2(I)]
10450
Multiscan (Platon)
0.9236 und 0.8876
0.566 und -0.498 e/Å³
direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
idealisierte Geometrie berechnet
SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (*GooF*)

R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I > 2σ(I)]

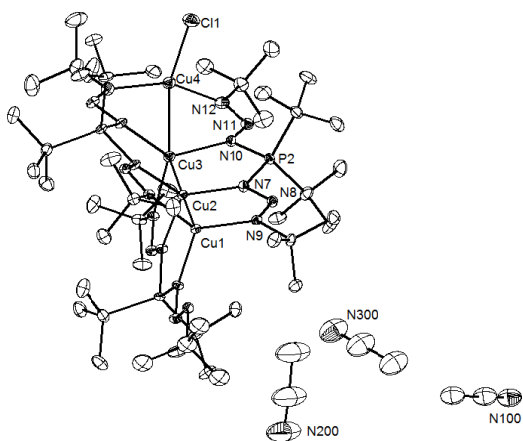
10450 / 0 / 559

0.927

wR₂ = 0.1054

R₁ = 0.0508

2.56 $[\text{Cu}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{-PPh}_2\}]_4 \times 3 \text{ MeCN}$



Kristallzüchter	F. Schröder
Bezeichnung	fgs66
Habitus, Farbe	blockförmig, gelb
Kristallgröße	0.32 x 0.31 x 0.30 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten	$a = 12.8586(6) \text{ \AA}$ $b = 13.6381(7) \text{ \AA}$ $c = 21.490(1) \text{ \AA}$
Volumen	3612.9(3) Å ³

$Z = 2$

$\alpha = 75.000(4)^\circ$

$\beta = 83.041(4)^\circ$

$\gamma = 89.103(4)^\circ$

Kommentar

Die asymmetrischer Einheit enthält eine trinukleare Komplexeinheit und drei Acetonitril-Moleküle, welche mit dem EADP-Befehl angepasst wurden.^[2]

Bestimmung der Zelle
Summenformel
Molekulargewicht
berechnete Dichte
Absorptionskoeffizient
F(000)
Diffraktometertyp
Wellenlänge
Temperatur
Anzahl Reflexe
unabhängige Reflexe
Vollständigkeit bis 25.00°
beobachtete Reflexe
verwendete Reflexe
Absorptionskorrektur
max./min. Transmission
max./min. Restelektronendichte
Strukturlösung
Verfeinerung
Behandlung der Protonen
verwendete Programme

59641 Reflexe von 1.5 bis 27.3°
 $\text{C}_{54}\text{H}_{117}\text{ClCu}_4\text{N}_{21}\text{P}_3$
1443.25 g/mol
1.327 Mg/m³
1.314 mm⁻¹
1532
IPDS 2T
0.71069 Å
100(2) K
43134
15263 [R(int) = 0.0460]
100.0 %
12330 [I > 2(I)]
15263
Multiscan (Platon)
0.7983 und 0.6400
1.757 und -1.121 e/Å³
direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
idealisierte Geometrie berechnet
SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i
15263 / 0 / 733
1.081
wR₂ = 0.1083
R₁ = 0.0401

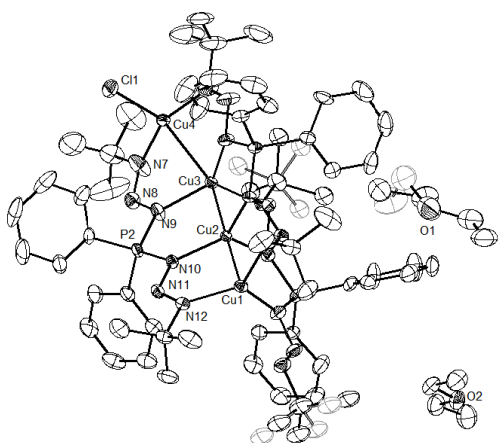
Daten / *restraints* / Parameter

Gütefaktor (*GooF*)

R-Wert (alle Daten)

R-Wert [I > 2σ(I)]

2.57 $[(\text{Cu}\{(\text{tBuN}_3)_2\text{PPh}_2\})_3\text{CuCl}] \times 2 \text{Et}_2\text{O}$



Kristallzüchter F. Schröder
 Bezeichnung fgs64
 Habitus, Farbe blockförmig, gelb
 Kristallgröße 0.302 x 0.134 x 0.054 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten $a = 13.625(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 85.141(7)^\circ$
 $b = 17.357(3) \text{ \AA}$ $\beta = 76.853(7)^\circ$
 $c = 18.504(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 67.322(7)^\circ$

Volumen 3931.8(13) Å³

Kommentar Die asymmetrischer Einheit enthält eine trinukleare Komplexeinheit mit zwei fehlgeordneten *tert*-Butylgruppen (67:33 bzw. 63:37) und zwei Diethylether-Moleküle, von denen eins ebenfalls fehlgeordnet ist (54:46). Zur Anpassung dieser Gruppen wurden die Befehle EADP und DFIX verwendet.^[2]

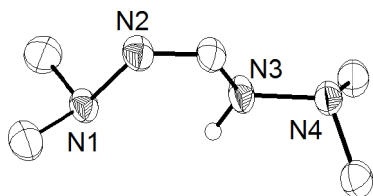
Bestimmung der Zelle
 Summenformel
 Molekulargewicht
 berechnete Dichte
 Absorptionskoeffizient
 F(000)
 Diffraktometertyp
 Wellenlänge
 Temperatur
 Anzahl Reflexe
 unabhängige Reflexe
 Vollständigkeit bis 25.00°
 beobachtete Reflexe
 verwendete Reflexe
 Absorptionskorrektur
 max./min. Transmission
 max./min. Restelektronendichte
 Strukturlösung
 Verfeinerung
 Behandlung der Protonen
 verwendete Programme

Daten / *restraints* / Parameter
 Gütefaktor (*GooF*)
 R-Wert (alle Daten)
 R-Wert [$I > 2\sigma(I)$]

89370 Reflexe von 2.6 bis 20.7°
 $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{Cl}_{0.63}\text{Cu}_{3.63}\text{N}_{18}\text{O}_2\text{P}_3$
 1551.63 g/mol
 1.300 Mg/m³
 1.066 mm⁻¹
 1618
 D8 Quest
 0.71069 Å
 100(2) K
 89370
 17509 [R(int) = 0.0935]
 99.9 %
 13134 [$I > 2(I)$]
 17509
 Multiscan (Platon)
 1.0000 und 0.8388
 0.824 und -0.694 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
 idealisierte Geometrie berechnet
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i
 17509 / 5 / 898
 1.232
 $wR_2 = 0.1522$
 $R_1 = 0.0687$

3 Kristallstrukturen nicht selbst dargestellter Verbindungen

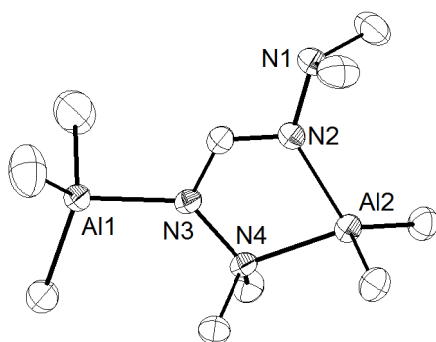
3.1 Hbdfmf



Kristallzüchter	K. Schlechter
Bezeichnung	kat104
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.16 x 0.11 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 9.1930(11) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.8534(10) \text{ \AA}$ $\beta = 106.541(9)^\circ$ $c = 10.283(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	802.29(16) Å ³
Kommentar	Das Proton der Hydrazid-Funktion wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und seine Position isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle	3075 Reflexe von 2.3 bis 25.7°
Summenformel	C ₅ H ₁₄ N ₄
Molekulargewicht	130.20 g/mol
berechnete Dichte	1.078 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.072 mm ⁻¹
F(000)	288
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	4717
unabhängige Reflexe	1693 [R(int) = 0.0611]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	961 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	1693
Absorptionskorrektur	Gaussian
max./min. Transmission	0.991 und 0.9851
max./min. Restelektronendichte	0.156 und -0.175 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	1693 / 0 / 90
Gütefaktor (GooF)	0.800
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0937
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0421

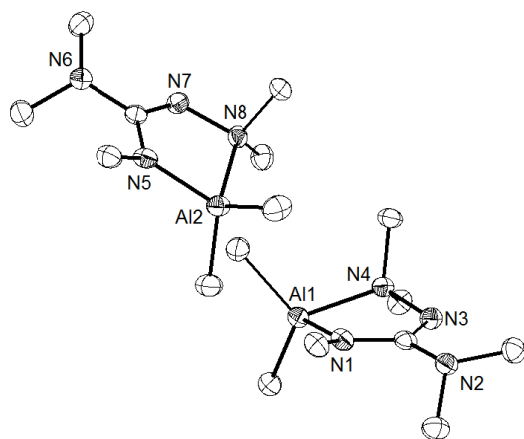
3.2 [(Al{bdfmf}Me₂)AlMe₃]



Kristallzüchter	T. Cruchter
Bezeichnung	tc001
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.41 x 0.39 x 0.30 mm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P c m n$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 10.8378(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.3504(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 13.2848(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1634.21(14) Å ³
Kommentar	Das Molekül liegt auf einer Spiegelachse, so dass die asymmetrische Einheit lediglich ein halbes Molekül enthält. Ein Kohlenstoffatom der Me ₃ Al-Gruppe wurde mit dem ISOR-Befehl angepasst. ^[2]

Bestimmung der Zelle	11204 Reflexe von 1.8 bis 27.0°
Summenformel	C ₁₀ H ₂₈ Al ₂ N ₄
Molekulargewicht	258.32 g/mol
berechnete Dichte	1.050 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.164 mm ⁻¹
F(000)	568
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	18584
unabhängige Reflexe	1816 [R(int) = 0.0372]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	1567 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	1816
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0005 und 0.8901
max./min. Restelektronendichte	0.765 und -0.452 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	1816 / 6 / 90
Gütefaktor (GooF)	1.159
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1280
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0579

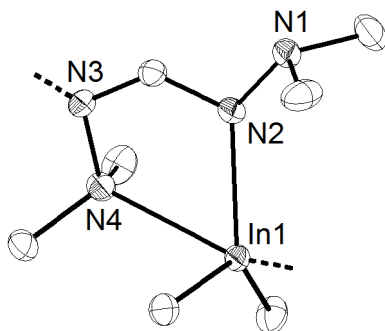
3.3 $[Al\{bdmg\}Me_2]$



Kristallzüchter	T. Cruchter
Bezeichnung	tc009
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.34 x 0.34 x 0.32 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/a$
Zellkonstanten	$a = 17.6200(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.7939(4) \text{ \AA}$ $\beta = 115.065(2)^\circ$ $c = 19.5568(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2432.79(17) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert als Zwilling mit einem Verhältnis beider Domänen von 78:22. Die asymmetrische Einheit umfasst zwei unterscheidbare Komplexmoleküle.

Bestimmung der Zelle	22403 Reflexe von 2.3 bis 27.1°
Summenformel	C ₈ H ₂₁ AlN ₄
Molekulargewicht	200.27 g/mol
berechnete Dichte	1.094 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.136 mm ⁻¹
F(000)	880
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	31527
unabhängige Reflexe	HKLF5-Verfeinerung
Vollständigkeit bis 25.00°	99.9 %
beobachtete Reflexe	18193[I>2(I)]
verwendete Reflexe	31527
Absorptionskorrektur	Numerisch
max./min. Transmission	0.9964 und 0.9911
max./min. Restelektronendichte	0.544 and -0.318 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	31527 / 0 / 250
Gütefaktor (GooF)	0.875
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1616
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0653

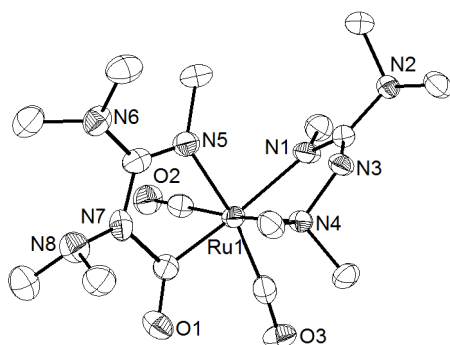
3.4 $[In\{bdmf\}Me_2]_\infty$



Kristallzüchter	T. Cruchter
Bezeichnung	tc002
Habitus, Farbe	plättchenförmig, farblos
Kristallgröße	0.30 x 0.14 x 0.07 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$
Zellkonstanten	$a = 9.0384(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.6485(5) \text{ \AA}$ $\beta = 95.919(3)^\circ$ $c = 13.2356(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2337.99(13) Å ³
Kommentar	Es handelt sich um ein Koordinationspolymer.

Bestimmung der Zelle	26961 Reflexe von 1.9 bis 26.2°
Summenformel	C ₁₄ H ₃₈ In ₂ N ₈
Molekulargewicht	548.16 g/mol
berechnete Dichte	1.557 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.985 mm ⁻¹
F(000)	1104
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	33498
unabhängige Reflexe	4718 [R(int) = 0.0419]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	4056[I>2(I)]
verwendete Reflexe	4718
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.8001 und 0.6246
max./min. Restelektronendichte	0.388 und -0.541 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4718 / 0 / 229
Gütefaktor (GooF)	0.956
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0365
R-Wert [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0181

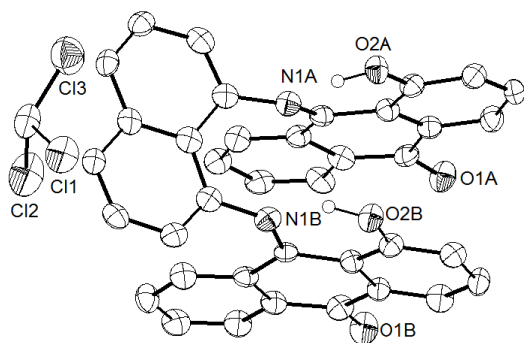
3.5 [Ru{bdmg}{NMe-C(NMe₂)-N-N(Me₂)CO}(CO)₂]



Kristallzüchter	K. Schlechter
Bezeichnung	kat103
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.19 x 0.18 x 0.07 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten	$a = 16.660(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.1399(4) \text{ \AA}$ $\beta = 113.869(5)^\circ$ $c = 16.838(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2088.1(2) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	10409 Reflexe von 1.3 bis 26.9°
Summenformel	C ₁₅ H ₃₀ N ₈ O ₃ Ru
Molekulargewicht	471.54 g/mol
berechnete Dichte	1.500 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.783 mm ⁻¹
F(000)	976
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	15457
unabhängige Reflexe	4420 [R(int) = 0.0791]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	2655 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	4420
Absorptionskorrektur	Gaussian
max./min. Transmission	0.9441 und 0.8761
max./min. Restelektronendichte	1.475 und -0.649 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	4420 / 0 / 255
Gütefaktor (GooF)	0.800
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0862
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0399

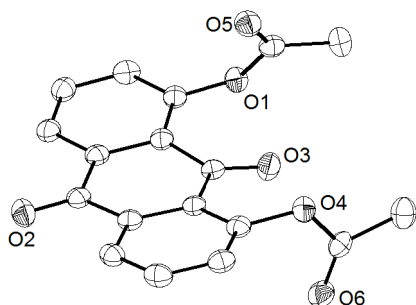
3.6 H₂(Anthralin) x CHCl₃



Kristallzüchter	C. Prinzisky
Bezeichnung	35-2
Habitus, Farbe	nadelförmig, orange
Kristallgröße	0.41 x 0.09 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 7.7691(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 99.004(8)^\circ$ $b = 12.275(1) \text{ \AA}$ $\beta = 99.812(8)^\circ$ $c = 17.235(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 105.534(8)^\circ$
Volumen	1524.6(3) Å ³
Kommentar	Die Verbindung kristallisiert mit einem Chloroform-Molekül pro asymmetrischer Einheit. Die Protonen der OH-Gruppen wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und ihre Positionen isotrop verfeinert.

Bestimmung der Zelle	5211 Reflexe von 1.8 bis 27.0°
Summenformel	C ₃₉ H ₂₃ Cl ₃ N ₂ O ₄
Molekulargewicht	689.94 g/mol
berechnete Dichte	1.503 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.350 mm ⁻¹
F(000)	708
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	12367
unabhängige Reflexe	6359 [R(int) = 0.0951]
Vollständigkeit bis 25.00°	98.9 %
beobachtete Reflexe	2917 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	6359
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0678 und 0.8806
max./min. Restelektronendichte	0.342 und -0.391 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	6359 / 0 / 441
Gütefaktor (GooF)	0.782
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1542
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0608

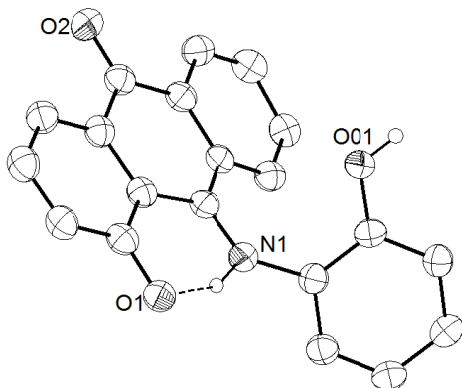
3.7 1,8-Diacetoxyanthra-9,10-chinon



Kristallzüchter	C. Prinzisky
Bezeichnung	cp_46
Habitus, Farbe	nadelförmig, gelb
Kristallgröße	0.54 x 0.14 x 0.10 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zellkonstanten	$a = 10.0615(8) \text{ \AA}$ $b = 8.4915(4) \text{ \AA}$ $c = 17.194(1) \text{ \AA}$
Volumen	1465.52(18) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	3822 Reflexe von 2.3 bis 26.7°
Summenformel	C ₁₈ H ₁₂ O ₆
Molekulargewicht	324.28 g/mol
berechnete Dichte	1.470 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.112 mm ⁻¹
F(000)	672
Diffraktometertyp	IPDS 2T
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	8087
unabhängige Reflexe	3086 [R(int) = 0.0529]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.5 %
beobachtete Reflexe	1766 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	3086
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0032 und 0.9312
max./min. Restelektronendichte	0.232 und -0.235 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	3086 / 0 / 219
Gütefaktor (GooF)	0.918
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.1023
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0430

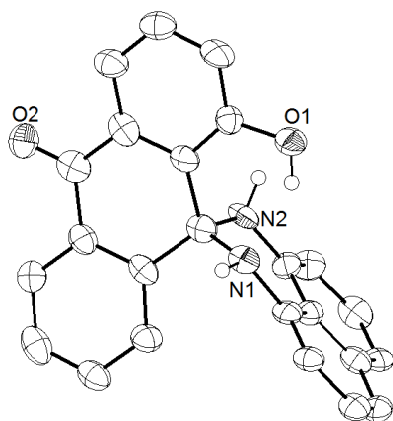
3.8 H₂(Anthraphenol)



Kristallzüchter	C. Prinzisky
Bezeichnung	cp15-3
Habitus, Farbe	prismatisch, farblos
Kristallgröße	0.21 x 0.06 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Zellkonstanten	$a = 4.6420(4) \text{ \AA}$ $b = 21.423(2) \text{ \AA}$ $c = 14.496(1) \text{ \AA}$
Volumen	1428.2(2) Å ³
Kommentar	Die Protonen der NH- und OH-Gruppen wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden. Die Position der NH-Protonen wurde isotrop verfeinert. Die N-H-Bindung ist aufgrund einer Wasserstoffbrücke deutlich verlängert. Die O-H-Bindungslänge wurde mit dem DFIX-Befehl angepasst und die Position des OH-Protons isotrop verfeinert. ^[2]

Bestimmung der Zelle	2946 Reflexe von 1.9 bis 22.6°
Summenformel	C ₂₀ H ₁₃ NO ₃
Molekulargewicht	315.31 g/mol
berechnete Dichte	1.466 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.099 mm ⁻¹
F(000)	656
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	7116
unabhängige Reflexe	2999 [R(int) = 0.0443]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.6 %
beobachtete Reflexe	1445 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	2999
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	1.0027 und 0.9697
max./min. Restelektronendichte	0.151 und -0.218 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	mixed
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	2999 / 1 / 225
Gütefaktor (GooF)	0.793
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0997
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0433

3.9 $H_2(\text{Anthrainamin})$



Kristallzüchter C. Prinzisky
 Bezeichnung cp35b
 Habitus, Farbe nadelförmig, orange
 Kristallgröße 0.16 x 0.05 x 0.03 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten

$Z = 2$
 $a = 9.203(3) \text{ \AA}$
 $b = 9.675(3) \text{ \AA}$
 $c = 10.864(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 100.438(2)^\circ$
 $\beta = 102.238(2)^\circ$
 $\gamma = 110.198(2)^\circ$

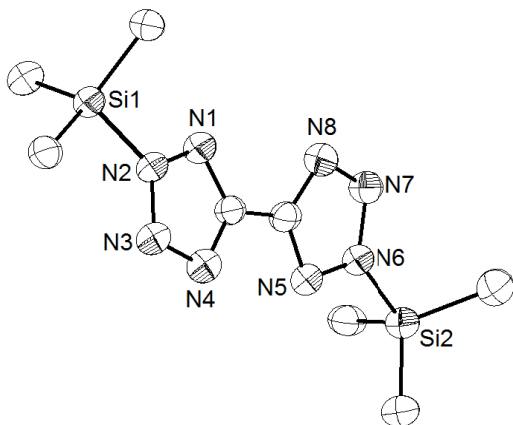
Volumen 852.5(5) Å³

Kommentar Aufgrund mangelnder Kristallgüte wurden die Protonen der NH- und OH-Gruppen für idealisierte Positionen berechnet.

Bestimmung der Zelle 1855 Reflexe von 2.0 bis 26.6°
 Summenformel C₂₄H₁₆N₂O₂
 Molekulargewicht 364.39 g/mol
 berechnete Dichte 1.420 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.092 mm⁻¹
 F(000) 380
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 7043
 unabhängige Reflexe 3585 [R(int) = 0.1569]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.3 %
 beobachtete Reflexe 747[I>2(I)]
 verwendete Reflexe 3585
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 1.1387 und 0.9171
 max./min. Restelektronendichte 0.234 und -0.277 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F²*
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / *restraints* / Parameter 3585 / 0 / 254
 Gütefaktor (*GooF*) 0.630
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.1684$
 R-Wert [I>2σ(I)] $R_1 = 0.0639$

3.10 $bt(\text{SiMe}_3)_2$



Kristallzüchter L. Finger
 Bezeichnung lhf71
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.12 x 0.08 x 0.06 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P2_1/c$
 Zellkonstanten

$Z = 4$
 $a = 7.113(7) \text{ \AA}$
 $b = 11.214(1) \text{ \AA}$
 $c = 18.634(2) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 96.884(9)^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

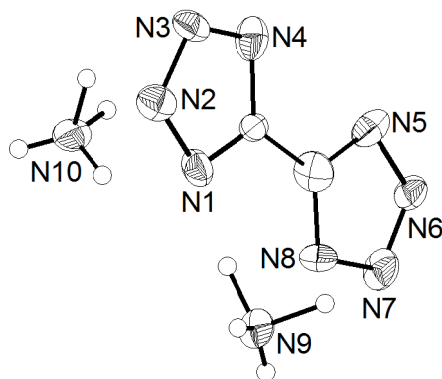
Volumen 1475.6(15) Å³

Kommentar -

Bestimmung der Zelle 2877 Reflexe von 2.1 bis 21.0°
 Summenformel C₈H₁₈N₈Si₂
 Molekulargewicht 282.48 g/mol
 berechnete Dichte 1.272 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.239 mm⁻¹
 F(000) 600
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 7155
 unabhängige Reflexe 3089 [R(int) = 0.0704]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.4 %
 beobachtete Reflexe 1417[I>2(I)]
 verwendete Reflexe 3089
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 1.0138 und 0.9586
 max./min. Restelektronendichte 0.390 und -0.278 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung *Full-matrix least-squares on F²*
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / *restraints* / Parameter 3089 / 0 / 169
 Gütefaktor (*GooF*) 0.816
 R-Wert (alle Daten) $wR_2 = 0.1155$
 R-Wert [I>2σ(I)] $R_1 = 0.0482$

3.11 [NH₄]₂[bt]



Kristallzüchter L. Finger
 Bezeichnung lhf01
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.21 x 0.12 x 0.07 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten

$Z = 2$
 $a = 3.6614(8) \text{ \AA}$
 $b = 7.1560(18) \text{ \AA}$
 $c = 14.314(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 103.665(16)^\circ$
 $\beta = 95.792(17)^\circ$
 $\gamma = 95.988(17)^\circ$

Volumen 359.37(14) Å³

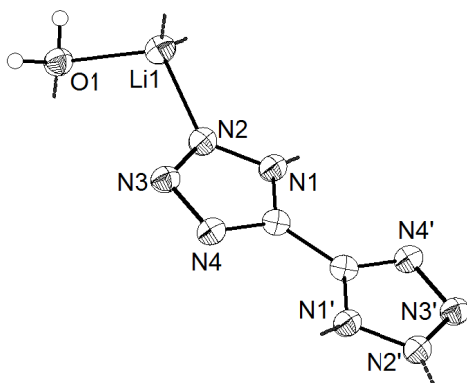
Kommentar

Zur Verfeinerung der Struktur wurde Dr. K. Harms zu Rate gezogen. Das Reflektionsmuster lässt auf höhere Symmetrie schließen, was jedoch nicht bestätigt werden konnte. Die Verbindung kristallisiert als Zwilling mit einem Verhältnis beider Domänen von 51:49. Die Protonen der NH₄-Ionen wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert. Sie wurden mit dem EADP-Befehl angepasst.^[2]

Bestimmung der Zelle 1431 Reflexe von 3.0 bis 25.4°
 Summenformel C₂H₈N₁₀
 Molekulargewicht 172.18 g/mol
 berechnete Dichte 1.591 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.125 mm⁻¹
 F(000) 180
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 3791
 unabhängige Reflexe 1514 [R(int) = 0.0499]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.8 %
 beobachtete Reflexe 796[I>2(I)]
 verwendete Reflexe 1514
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 1.2891 und 0.8706
 max./min. Restelektronendichte 0.281 und -0.181 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen mixed
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 1514 / 0 / 136
 Gütefaktor (GooF) 0.770
 R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.0918
 R-Wert [I>2σ(I)] R₁ = 0.0369

3.12 [Li(OH₂)]₂[bt]



Kristallzüchter L. Finger
 Bezeichnung li2bt
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.13 x 0.08 x 0.07 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten

$Z = 2$
 $a = 3.3677(8) \text{ \AA}$
 $b = 7.3623(2) \text{ \AA}$
 $c = 7.5007(2) \text{ \AA}$
 $\alpha = 82.897(18)^\circ$
 $\beta = 87.120(19)^\circ$
 $\gamma = 80.761(18)^\circ$

Volumen 182.06(4) Å³

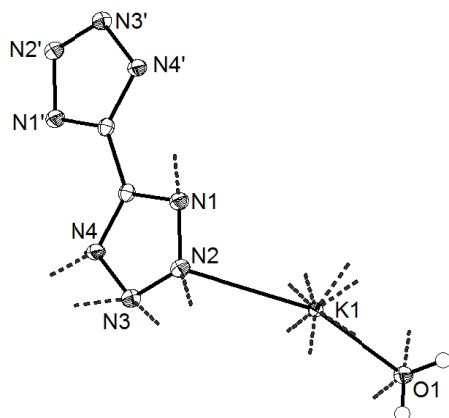
Kommentar

Es handelt sich um ein Koordinationspolymer. Die Protonen des H₂O-Moleküls wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die O-H-Bindungslängen wurden mit dem DFIX-Befehl angepasst.^[2] Die asymmetrische Einheit umfasst lediglich ein halbes Bistetrazolat-Dianion, ein Lithiumatom und eine Wasser-Molekül. Die Verbindung wurde bereits publiziert (CCDC-927399).^[4]

Bestimmung der Zelle 1224 Reflexe von 2.7 bis 23.2°
 Summenformel CH₂LiN₄O
 Molekulargewicht 93.01 g/mol
 berechnete Dichte 1.697 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 0.138 mm⁻¹
 F(000) 94
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 1476
 unabhängige Reflexe 762 [R(int) = 0.0287]
 Vollständigkeit bis 25.00° 98.9 %
 beobachtete Reflexe 602[I>2(I)]
 verwendete Reflexe 762
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.9904 und 0.9822
 max./min. Restelektronendichte 0.239 und -0.164 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen mixed
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 762 / 2 / 72
 Gütefaktor (GooF) 0.968
 R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.0872
 R-Wert [I>2σ(I)] R₁ = 0.0349

3.13 $[K(OH_2)]_2[bt]$



Kristallzüchter L. Finger
 Bezeichnung lhfl12
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.21 x 0.09 x 0.09 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P 2_1/c$ $Z = 4$
 Zellkonstanten $a = 3.8505(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 11.316(1) \text{ \AA}$ $\beta = 93.006(9)^\circ$
 $c = 9.7354(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

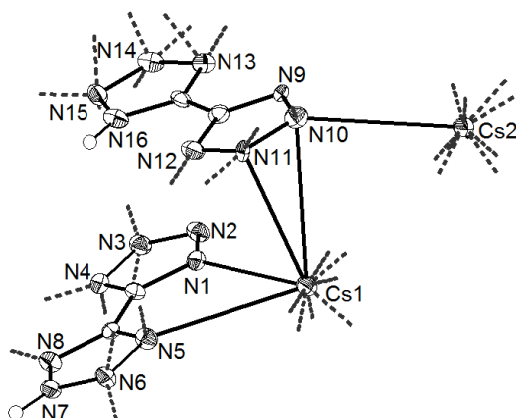
Volumen 423.59(8) Å³

Kommentar Es handelt sich um ein dreidimensionales Koordinationspolymer. Die Protonen des H₂O-Moleküls wurden in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und isotrop verfeinert. Die asymmetrische Einheit umfasst ledig ein halbes Bistetrazolat-Dianion, ein Kaliumatom und eine Wasser-Molekül. Die Verbindung wurde bereits publiziert (CCDC-927401).^[4]

Bestimmung der Zelle 2336 Reflexe von 2.8 bis 27.0°
 Summenformel CH₂KN₄O
 Molekulargewicht 125.17 g/mol
 berechnete Dichte 1.963 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 1.108 mm⁻¹
 F(000) 252
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 2328
 unabhängige Reflexe 893 [R(int) = 0.0244]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.9 %
 beobachtete Reflexe 778[I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 893
 Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
 max./min. Transmission 0.9621 und 0.7805
 max./min. Restelektronendichte 0.375 und -0.337 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen mixed
 verwendete Programme SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 893 / 0 / 72
 Gütefaktor (GooF) 0.987
 R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.0546
 R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0224

3.14 Cs[Hbt]



Kristallzüchter L. Finger
 Bezeichnung lhfl69
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.32 x 0.12 x 0.05 mm³
 Kristallsystem monoklin
 Raumgruppe $P c$ $Z = 2$
 Zellkonstanten $a = 4.6222(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 8.6949(6) \text{ \AA}$ $\beta = 94.123(8)^\circ$
 $c = 16.290(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

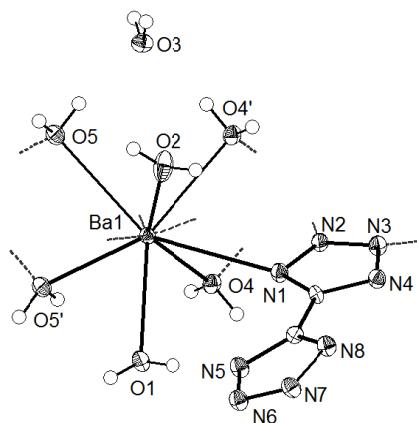
Volumen 652.98(10) Å³

Kommentar Zur Verfeinerung der Struktur wurde Dr. K. Harms zu Rate gezogen. Das Reflektionsmuster lässt auf höhere Symmetrie schließen, was jedoch nicht bestätigt werden konnte. Flack-Parameter = 0.39(5). Die Verbindung wurde bereits publiziert (CCDC-927403).^[4]

Bestimmung der Zelle 3452 Reflexe von 2.5 bis 27.2°
 Summenformel C₄H₂Cs₂N₁₆
 Molekulargewicht 540.04 g/mol
 berechnete Dichte 2.747 Mg/m³
 Absorptionskoeffizient 5.611 mm⁻¹
 F(000) 496
 Diffraktometertyp IPDS 2
 Wellenlänge 0.71069 Å
 Temperatur 100(2) K
 Anzahl Reflexe 3188
 unabhängige Reflexe 2313 [R(int) = 0.0473]
 Vollständigkeit bis 25.00° 99.7 %
 beobachtete Reflexe 2152[I > 2(I)]
 verwendete Reflexe 2313
 Absorptionskorrektur Gaussian
 max./min. Transmission 0.7415 und 0.3567
 max./min. Restelektronendichte 1.248 und -1.257 e/Å³
 Strukturlösung direkte Methoden
 Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
 Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
 verwendete Programme SIR2004
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 2313 / 2 / 200
 Gütefaktor (GooF) 0.995
 R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.0630
 R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0266

3.15 $[Ba\{bt\}(H_2O)_4] \cdot x H_2O$



Kristallzüchter L. Finger
 Bezeichnung lhf47
 Habitus, Farbe blockförmig, farblos
 Kristallgröße 0.21 x 0.13 x 0.08 mm³
 Kristallsystem triklin
 Raumgruppe $P\bar{1}$
 Zellkonstanten

$Z = 2$
 $a = 7.4404(7) \text{ \AA}$
 $b = 8.1615(7) \text{ \AA}$
 $c = 9.2594(9) \text{ \AA}$
 $\alpha = 88.638(8)^\circ$
 $\beta = 73.671(7)^\circ$
 $\gamma = 88.933(7)^\circ$

Volumen 539.40(9) Å³

Kommentar

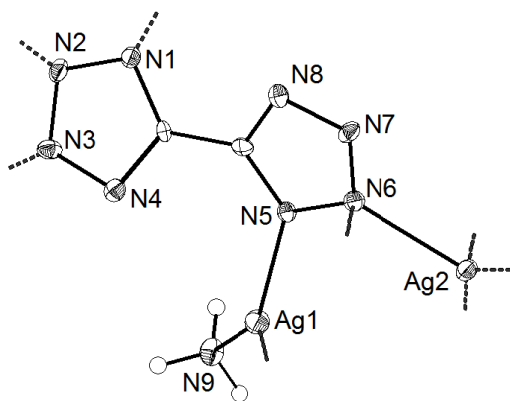
Die Protonen der H₂O-Moleküle wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert. Die O-H-Bindungslängen wurden mit dem DFIX-Befehl angepasst.^[2] Die Verbindung wurde bereits publiziert (CCDC-927404).^[4]

Bestimmung der Zelle
 Summenformel
 Molekulargewicht
 berechnete Dichte
 Absorptionskoeffizient
 F(000)
 Diffraktometertyp
 Wellenlänge
 Temperatur
 Anzahl Reflexe
 unabhängige Reflexe
 Vollständigkeit bis 25.00°
 beobachtete Reflexe
 verwendete Reflexe
 Absorptionskorrektur
 max./min. Transmission
 max./min. Restelektronendichte
 Strukturlösung
 Verfeinerung
 Behandlung der Protonen
 verwendete Programme

6413 Reflexe von 2.3 bis 27.1°
 $C_2H_{10}BaN_8O_5$
 363.52 g/mol
 2.238 Mg/m³
 3.707 mm⁻¹
 348
 IPDS 2
 0.71069 Å
 100(2) K
 6259
 2289 [R(int) = 0.0471]
 100.0 %
 2073 [I > 2(I)]
 2289
 Multiscan (Platon)
 0.7558 und 0.5099
 1.077 und -1.268 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
mixed
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i
 2289 / 12 / 185
 0.989
 R-Wert (alle Daten)
 R-Wert [I > 2σ(I)]
 R₁ = 0.0547
 R₁ = 0.0226

Daten / *restraints* / Parameter
 Gütefaktor (*GooF*)
 R-Wert (alle Daten)
 R-Wert [I > 2σ(I)]

3.16 $[Ag_2\{bt\}NH_3]$



Kristallzüchter L. Finger
 Bezeichnung lhf110
 Habitus, Farbe nadelförmig, farblos
 Kristallgröße 0.40 x 0.08 x 0.06 mm³
 Kristallsystem orthorhombisch
 Raumgruppe $Pbca$
 Zellkonstanten

$Z = 4$
 $a = 12.978(1) \text{ \AA}$
 $b = 15.873(1) \text{ \AA}$
 $c = 3.4776(3) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $\beta = 90^\circ$
 $\gamma = 90^\circ$

Volumen 716.36(11) Å³

Kommentar

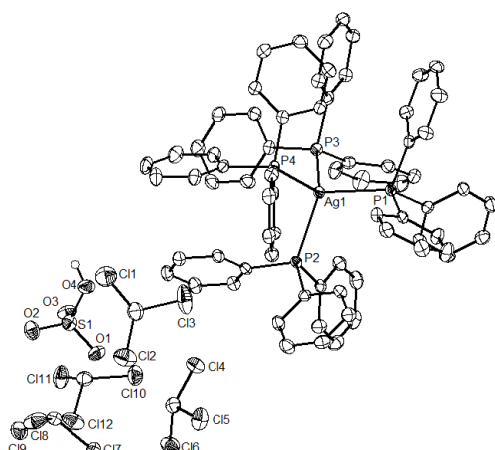
Es handelt sich um ein dreidimensionales Koordinationspolymer. Flack-Parameter = 0.19(7).

Bestimmung der Zelle
 Summenformel
 Molekulargewicht
 berechnete Dichte
 Absorptionskoeffizient
 F(000)
 Diffraktometertyp
 Wellenlänge
 Temperatur
 Anzahl Reflexe
 unabhängige Reflexe
 Vollständigkeit bis 25.00°
 beobachtete Reflexe
 verwendete Reflexe
 Absorptionskorrektur
 max./min. Transmission
 max./min. Restelektronendichte
 Strukturlösung
 Verfeinerung
 Behandlung der Protonen
 verwendete Programme

2884 Reflexe von 2.0 bis 27.1°
 $C_2H_3Ag_2N_9$
 368.87 g/mol
 3.420 Mg/m³
 5.428 mm⁻¹
 688
 IPDS 2
 0.71069 Å
 100(2) K
 2328
 1243 [R(int) = 0.0278]
 99.2 %
 1069 [I > 2(I)]
 1243
 Multiscan (Platon)
 0.5124 und 0.3783
 0.732 und -1.287 e/Å³
 direkte Methoden
Full-matrix least-squares on F²
 idealisierte Geometrie berechnet
 SIR97
 SHELXL-97
 Diamond 3.2i
 1243 / 1 / 119
 0.942
 R-Wert (alle Daten)
 R-Wert [I > 2σ(I)]
 R₁ = 0.0596
 R₁ = 0.0262

Daten / *restraints* / Parameter
 Gütefaktor (*GooF*)
 R-Wert (alle Daten)
 R-Wert [I > 2σ(I)]

3.17 $[Ag(PPh_3)_4][HSO_4] \times 4 CHCl_3$



Kristallzüchter L. Finger
Bezeichnung lhf48b
Habitus, Farbe blockförmig, farblos
Kristallgröße 0.30 x 0.18 x 0.10 mm³
Kristallsystem triklin

Raumgruppe $P\bar{1}$ $Z = 2$
Zellkonstanten $a = 12.1205(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 102.663(2)^\circ$
 $b = 17.7515(6) \text{ \AA}$ $\beta = 91.598(2)^\circ$
 $c = 18.3900(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 97.534(3)^\circ$

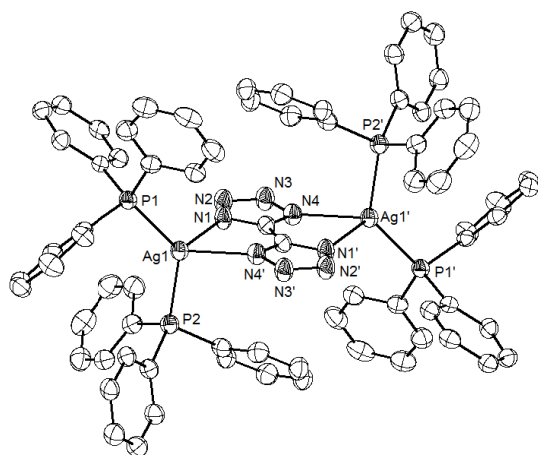
Volumen 3820.6(2) Å³

Kommentar Das Proton des HSO₄⁻-Ions wurde in der Differenz-Fourier-Karte gefunden und isotrop verfeinert. Die O-H-Bindungslänge wurde mit dem DFIX-Befehl angepasst.^[2] Pro asymmetrischer Einheit befinden sich vier Chloroform-Moleküle in der Elementarzelle.

Bestimmung der Zelle 27962 Reflexe von 1.4 bis 27.3°
Summenformel C₇₆H₆₅AgCl₁₂O₄P₄S
Molekulargewicht 1731.49 g/mol
berechnete Dichte 1.505 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.843 mm⁻¹
F(000) 1760
Diffraktometertyp IPDS 2T
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 33358
unabhängige Reflexe 16100 [R(int) = 0.0334]
Vollständigkeit bis 25.00° 99.7 %
beobachtete Reflexe 12740 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 16100
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 0.9204 und 0.7860
max./min. Restelektronendichte 1.009 und -0.885 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
Behandlung der Protonen mixed
verwendete Programme SIR97
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 16100 / 1 / 887
Gütefaktor (GooF) 0.937
R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.0818
R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0329

3.18 $[(Ag(PPh_3)_3)_2\{bt\}]$



Kristallzüchter L. Finger
Bezeichnung lhf61
Habitus, Farbe plättchenförmig, farblos
Kristallgröße 0.18 x 0.11 x 0.04 mm³
Kristallsystem monoklin
Raumgruppe $C2/c$ $Z = 4$
Zellkonstanten $a = 20.922(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 13.9173(6) \text{ \AA}$ $\beta = 111.921(4)^\circ$
 $c = 24.086(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

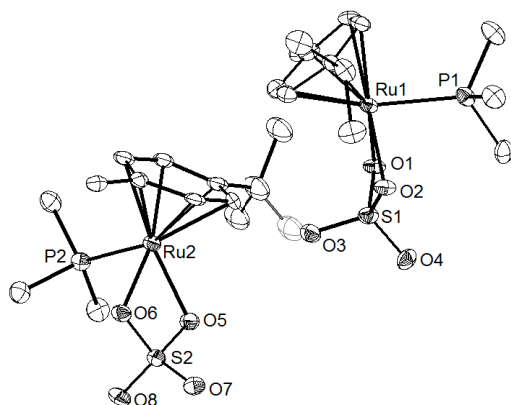
Volumen 6506.3(5) Å³

Kommentar Die asymmetrische Einheit umfasst eine Hälfte des inversionssymmetrischen dinuklearen Komplexes.

Bestimmung der Zelle 8182 Reflexe von 1.8 bis 27.1°
Summenformel C₇₄H₆₀Ag₂N₈P₄
Molekulargewicht 1400.92 g/mol
berechnete Dichte 1.430 Mg/m³
Absorptionskoeffizient 0.750 mm⁻¹
F(000) 2856
Diffraktometertyp IPDS 2T
Wellenlänge 0.71069 Å
Temperatur 100(2) K
Anzahl Reflexe 17760
unabhängige Reflexe 6859 [R(int) = 0.0746]
Vollständigkeit bis 25.00° 99.6 %
beobachtete Reflexe 4240 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe 6859
Absorptionskorrektur Multiscan (Platon)
max./min. Transmission 1.0511 und 0.8757
max./min. Restelektronendichte 0.441 und -1.291 e/Å³
Strukturlösung direkte Methoden
Verfeinerung Full-matrix least-squares on F²
Behandlung der Protonen idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme SIR2004
SHELXL-97
Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter 6859 / 0 / 397
Gütefaktor (GooF) 0.863
R-Wert (alle Daten) wR₂ = 0.1042
R-Wert [I > 2σ(I)] R₁ = 0.0470

3.19 [Ru(SO₄)(PMe₃)(p-Cymol)]

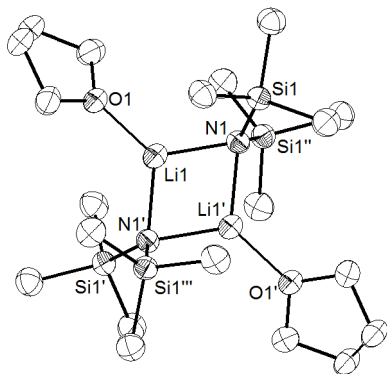


Kristallzüchter	L. Finger
Bezeichnung	lhf92
Habitus, Farbe	blockförmig, rot-orange
Kristallgröße	0.16 x 0.16 x 0.07 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/a$ $Z = 8$
Zellkonstanten	$a = 12.9535(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.2434(6) \text{ \AA}$ $\beta = 98.267(4)^\circ$ $c = 16.2967(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3184.4(3) Å ³
Kommentar	Eine Methylgruppe einer Isopropyleinheit ist in ihrer Position im Verhältnis von 70:30 fehlgeordnet.

Bestimmung der Zelle	5352 Reflexe von 1.8 bis 27.0°
Summenformel	C ₁₃ H ₂₃ O ₄ PRuS
Molekulargewicht	407.41 g/mol
berechnete Dichte	1.700 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.225 mm ⁻¹
F(000)	1664
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	13587
unabhängige Reflexe	6696 [R(int) = 0.0617]
Vollständigkeit bis 25.00°	99.3 %
beobachtete Reflexe	3481 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	6696
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.8604 und 0.8351
max./min. Restelektronendichte	0.683 und -0.723 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter	6696 / 0 / 354
Gütefaktor (GooF)	0.594
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0549
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0321

3.20 [Li{N(SiMe₃)₂}thf]₂

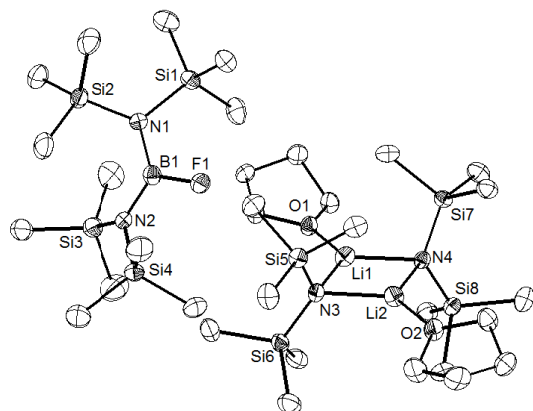


Kristallzüchter	L. Finger
Bezeichnung	lhf25
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.32 x 0.12 x 0.12 mm ³
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P \bar{4} n 2$ $Z = 2$
Zellkonstanten	$a = 10.025(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 10.025(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 15.754(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1583.4(3) Å ³
Kommentar	Es handelt sich um einen racemischen Zwilling: Flack-Parameter = 0.34(14)

Bestimmung der Zelle	6225 Reflexe von 2.4 bis 25.5°
Summenformel	C ₂₀ H ₅₂ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₄
Molekulargewicht	478.88 g/mol
berechnete Dichte	1.004 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.204 mm ⁻¹
F(000)	528
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	9242
unabhängige Reflexe	1703 [R(int) = 0.1188]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	1045 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	1703
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9760 und 0.9377
max./min. Restelektronendichte	0.135 und -0.131 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SUPERFLIP SHELXL-97 Diamond 3.2i

Daten / restraints / Parameter	1703 / 0 / 73
Gütefaktor (GooF)	0.745
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0501
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0340

3.21 $[Li\{N(SiMe_3)_2\}thf]_2 \cdot B(N(SiMe_3)_2)_2F$



Kristallzüchter	L. Finger
Bezeichnung	lhf26
Habitus, Farbe	blockförmig, farblos
Kristallgröße	0.25 x 0.14 x 0.13 mm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/a$
Zellkonstanten	$a = 15.4275(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.8566(5) \text{ \AA}$ $\beta = 95.371(3)^\circ$ $c = 17.2685(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5266.8(3) Å ³
Kommentar	-

Bestimmung der Zelle	16192 Reflexe von 1.7 bis 26.7°
Summenformel	C ₃₂ H ₈₈ BFLi ₂ N ₂ O ₂ Si ₈
Molekulargewicht	829.47 g/mol
berechnete Dichte	1.046 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.236 mm ⁻¹
F(000)	1824
Diffraktometertyp	IPDS 2
Wellenlänge	0.71069 Å
Temperatur	100(2) K
Anzahl Reflexe	50829
unabhängige Reflexe	11149 [R(int) = 0.0993]
Vollständigkeit bis 25.00°	100.0 %
beobachtete Reflexe	5630 [I > 2(I)]
verwendete Reflexe	11149
Absorptionskorrektur	Multiscan (Platon)
max./min. Transmission	0.9700 und 0.9433
max./min. Restelektronendichte	0.335 und -0.221 e/Å ³
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Behandlung der Protonen	idealisierte Geometrie berechnet
verwendete Programme	SIR97 SHELXL-97 Diamond 3.2i
Daten / restraints / Parameter	11149 / 0 / 475
Gütefaktor (GooF)	0.656
R-Wert (alle Daten)	wR ₂ = 0.0726
R-Wert [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0357

- [1] F. G. Schröder, C. Lichtenberg, M. Elfferding, J. Sundermeyer, *Organometallics* **2013**, 32, 5082-5091.
 [2] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, 64, 112-122.
 [3] A. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, 65, 148-155.
 [4] L. H. Finger, F. G. Schröder, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1140-1152.